



TITLE:

チオケトンの反応に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

中村, 薫

CITATION:

中村, 薫. チオケトンの反応に関する研究. 京都大学, 1976, 理学博士

ISSUE DATE:

1976-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k1693>

RIGHT:

學位申請論

中村 薫

理
22 函
1- 3

チオケトンに關する研究

中村 薫

チオケトニの反応に関する研究

中村 薫

目 次

1. 序 論
2. ジ-セ-ブチルチオケトン
 - 2-1 ジ-セ-ブチルチオケトンの合成
 - 2-2 実験
 - 2-3 赤外および電子スペクトル
3. チオケトンと求核試薬との反応
 - 3-1 有機リチウムとの反応
 - 3-2 ナトリウムエトキシドとの反応
 - 3-3 実験
4. チオケトンと求核試薬との反応における反応機構の考察
5. チオケトンの酸化的反応
 - 5-1 過酸化水素との反応
 - 5-2 シアニ化水素との反応
 - 5-3 硫酸との反応
 - 5-4 実験
6. チオケトンへのプロトノ付加についての考察
7. 文献
8. NMR および IR スペクトル

1 序論

チオケトンについての研究はケトンの研究に
 比べると極めて少ない。しかし芳香族のチオケ
 トンについてはある程度のことは知られており
 ケトンとは異なる反応をすることなど（例えば
 有機リチウム RLi との反応で S 付加すること）
 が報告されている。一方、脂肪族のチオケトン
 についてはほとんど研究されていない²⁾。という
 のも脂肪族のチオケトンが非常に不安定なため
 である。そこでチオケトンの性質を記述する際
 共鳴安定化をうけた芳香族のチオケトン（主に
 チオベンゾフェノン）の性質をもって代表し
 あたかもそれが一般的であるかのように示され
 てきた。しかし共鳴安定化をうけた芳香族の
 チオケトンに関する知識のみからチオケトン一
 般の性質を論ずることの危険性は明らかであり、
 脂肪族のチオケトンについての研究があらは始
 めて普遍的な論議が可能になるはずである。筆
 者は安定な脂肪族のチオケトンであるジテーブチ
 ルチオケトンの合成に成功し、ジテーブチルチオ
 ケトンの反応をチオベンゾフェノンあるいはこれ
 らの酸素同族体の反応と比較し研究すること
 により、脂肪族のチオケトンは芳香族のチオケ
 トンからは類推でまなない反応性を有すること
 および今までチオケトンがケトンとは異なった

反応を有ると報告されていた現象が実はそれは主に芳香族のキオケトンでの反応であり、脂肪族のキオケトンでの反応は比較的ケトンに似ていることを明らかにした。しかしある意味ではキオケトンとケトンではかなり異なった反応性を示すことが明らかになった。あるいはキオケトンと求核試薬との反応では、それが今まで一般に考えられてきたような単純な求核付加反応ではなく、中間に一電子移動した錯体（ π - π 錯体）を通る機構で進んでいる可能性の証拠を得、その機構を提唱した。

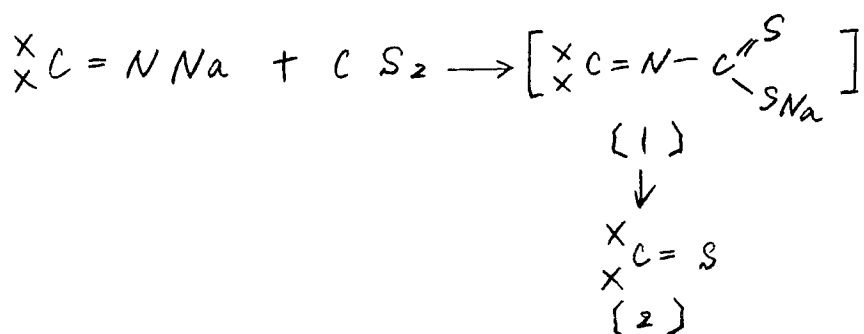
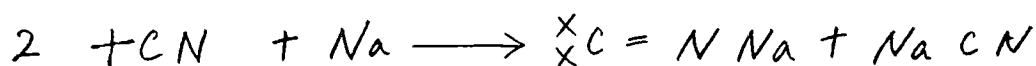
2. ジ-*t*-ブチルチオケトン

2-1 ジ-*t*-ブチルチオケトンの合成

脂肪族のチオケトンはそのものが非常に不安定なため合成しにくい。また、 α -水素をもつようなチオケトンである $-\overset{\text{S}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{X} \rightleftharpoons -\overset{\text{SH}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{X}$ のようなエンチオール化が容易やかに起る。しかもこのエンチオールはケトンの場合とは異なっておりチオケトンより安定である。そこで $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{S}$ の R_1 および R_2 を *t*-ブチル基にするとエンチオール化はおこらず、しかもチオカルボニル炭素は立体的に保護されているので、この種の $\text{C}=\text{S}$ は安定に存在するのではないかと考え、ジ-*t*-ブチルチオケトンの合成を試みた。一般的なチオケトンの合成法はケトンと HCl 酸性条件下で硫化水素と反応させ $\text{C}=\text{S}$ にあるものである¹⁾。この方法は立体的にこみあっている系では応用できないので、ジ-*t*-ブチルチオケトンの合成には使えない。そこで報告例³⁾のあるイミンのリチウム塩と二硫化炭素との反応を用いてジ-*t*-ブチルチオケトンの合成を試みた。しかし $(\text{t-Bu})_2\text{C}=\text{NLi}$ と二硫化炭素の反応ではチオケトンが生成しなかった²⁾ので、ピロニトリルとナトリウムとからジ-*t*-ブチルケチミンのナトリウム塩 $\overset{\text{X}}{\text{C}}=\text{NNa}$ を合

5

成し それに二硫化炭素を反応させてジ-セ-ブチルチオケトンも合成した。



中間体の {1} が比較的安定で水に可溶なので、反応後すぐに水を加えて未反応のピバロニトリルや不純物をエーテルで抽出し、その後水溶液を一夜放置すると {1} が分解して純粋なジ-セ-ブチルチオケトン {2} が得られる。ピバロニトリルからの {2} の収率は 34% であるが、ピバロニトリルから {1} への収率は 43% であると報告されているので、{1} からチオケトン {2} への収率は約 80% である。ただし、最初のエーテル抽出による不純物の除去が不十分であると得られたジ-セ-ブチルチオケトンをもたんに精留しても純度のよいものは得られない。

2-2 実験

窒素ふんい気下で石油エーテル 50 ml 中微粒子のナトリウム 7 g (0.3 グラム原子) をかきまぜ、温度を 25 ~ 30°C に保ちながらヒバロニトリル 16.6 g (0.2 モル) を 1 時間で滴下した。滴下終了後 15 分さらにかきまぜ、反応混合物を窒素ふんい気下でろ過し未反応のナトリウムを除いた。ろ液を -10°C に冷し かきまぜながら二硫化炭素 10 ml を 1 時間で滴下し、滴下終了後 2 時間かきまぜ 150 ml の水を加え、エーテルで抽出した。(80 ml x 5) 水層を室温で一晩放置するとジ-tert-ブチル 4 オキトンが赤色の液体として水層から分離してきたのでこれをエーテルで抽出し (80 ml x 3) 塩化カルシウムで乾燥後蒸留した。70.5 ~ 71.5°C (18 Torr) の沸点でジ-tert-ブチル 4 オキトンが得られた。

収量 5.4 g 収率 (ヒバロニトリルからの) 34%

NMR (図 1) $\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{TMS}}$ 1.43 (s, 18H)

元素分析 C: 68.19 H: 11.59 S: 20.50

C₉H₁₈S としての計算値 C: 68.28 H: 11.47 S: 20.25

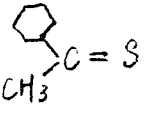
ジ-tert-ブチル 4 オキトンの純度はガスフロマトグラフィー (日立製 F6 型 ボーレーカラム BDS 45 m 80°C) で測定すると 99.9% 以上であった。

2-3 赤外 および 電子 スペクトル

図 2 に示したように ジー- α -ブチルチオケトン の赤外 スペクトルは 1115 cm^{-1} に $\nu_{C=S}$ の吸収がある。他のチオケトンではチオベンゾフェノンが 1223 cm^{-1} 、チオアセトン⁵⁾は 1263 cm^{-1} に吸収をもっており、
 ジー- α -ブチルチオケトンはそれらより低波数側に吸収をもち、チオアミド⁶⁾ ($1140 \pm 80\text{ cm}^{-1}$) に近く、チオカルボニル基はかなりの単結合性をもっていることがわかる。

図 21 に示すように ジー- α -ブチルチオケトンの電子スペクトルは $\lambda_{\max} 237\text{ nm}$ ($\epsilon = 7900$) に $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移による吸収があり、 $\lambda_{\max} 536\text{ nm}$ ($\epsilon = 8.9$) に $n \rightarrow \pi^*$ 遷移による吸収がある。表 1 に示すように $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の吸収位置は他の脂肪族のチオケトン (ジ- n -プロピルチオケトンで $\lambda_{\max} 231\text{ nm}$) のそれとあまり変わらないが、 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移による吸収位置は脂肪族 (ジ- n -プロピルチオケトンで $\lambda_{\max} 492\text{ nm}$) と芳香族 (チオベンゾフェノンで $\lambda_{\max} 595\text{ nm}$) チオケトンのそれらの中間である。おたけら、
 ジー- α -ブチルチオケトンでは他の脂肪族チオケトンと比較した際 π 軌道に対する π^* 軌道のエネルギーに比して n 軌道のエネルギーが比較的高いことを示している。これは二つの α -ブチル基の立体的な影響 (α -ブチル基と n 軌道は同一平面上にある) によるものである。

表 1. チオケトンの電子スペクトル

チオケトン	溶媒 ^{a)}	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max}, \text{nm}$	ϵ	$n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max}, \text{nm}$	ϵ
$(m\text{-Pr})_2\text{C}=\text{S}$	E	231	6200	492	7.9
	C	230	6300	503	8.9
	E	236	7400	492	9.1
	C	236	7900	508	10.0
$\text{X}_2\text{C}=\text{S}$	E	237	7900	536	8.9
	C	237	7800	536	9.3
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{S}$	E	316	15800	599	181
$(p\text{-MeOph})_2\text{C}=\text{S}$	E	350	26100	570	277

a) E: エーテル C: シクロヘキサン

3. キオケトンと求核試薬との反応

キオケトンと求核試薬との反応では主にヘキサフルオロキオアセトン（二量体として知られる）とキオベンゾフェノンの反応が知られ、両者共ケトンとは異なった反応（イオウへの攻撃）をすることが報告^{7,8)}されている。例えばキオベンゾフェノンとナトリウムアセチリドとの反応⁷⁾ではビス（ベンズヒドリルメルカプト）アセチレン（ $\text{Ph}_2\text{CHSC}\equiv\text{CSCHPh}_2$ ）が生成しており、ベンゾフェノンとの反応では3-ヒドロキシ-3,3-ジフェニルプロピン-1（ $\text{Ph}_2\text{CC}\equiv\text{CH}$ ）が生成している。また、ヘキサフルオロキオ^{CH}アセトンと $\text{SO}_3\text{H}^\ominus$ との反応⁸⁾では $(\text{CF}_3)_2\text{CHSSO}_3^\ominus$ が得られている。Cpitzら⁹⁾は下に示すようにキオカルボニル基の分極は

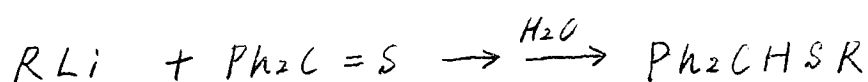


ルボニル基のそれとは異なってイオウ上に陽電荷が、炭素上に陰電荷が来るものと考え、キオケトンの反応も（主にキオベンゾフェノンに関するものであるが）この分極で説明した。本研究では脂肪族のキオケトンであるジ-*n*-ブチルキオケトンの反応とキオベンゾフェノンの反応とから、単純に $\text{C}^{\delta-}=\text{S}^{\delta+}$ という分極だけでは説明できない事実を見出し、新しく一電子移動した中間体を通る機構を提唱した。以下にその実験

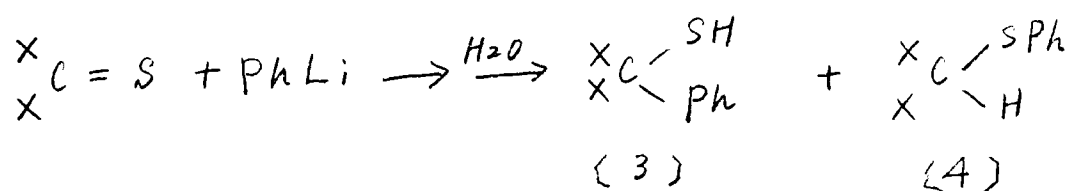
結果と提唱した機構との関連性を詳述する。

3-1 チオケトンと有機リチウム化合物との反応

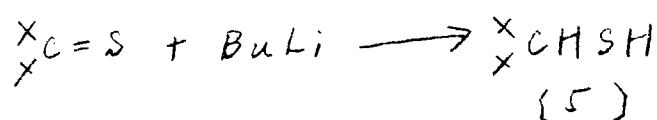
ケトンと有機リチウム RLi と反応させると、立体的にこみあったジ- α -ブチルケトンでさえよい収率でカルボニル炭素に R の付加したアルコール $\begin{smallmatrix} & & R \\ & \diagdown & / \\ C & -OH \end{smallmatrix}$ が生成することが知られている^(10,11)。一方チオベンゾフェノンと RLi との反応は Beak^(12,13) によって研究され、イオウに R の付加した $\begin{smallmatrix} & & R \\ & \diagdown & / \\ C & -SH \end{smallmatrix}$ がよい収率で得られることが報告されてあり、ケトンとは逆の付加 (S 付加) をすることが注目されている。



ジ- α -ブチルチオケトンとフェニルリチウムのエーテル溶液と反応させると $0^\circ C$ では2つの化合物が得られ、種々の分析からそれらはチオカルボニル炭素にフェニル基のついたチオール(3)とイオウにフェニル基のついたスルフィド(4)であることが明らかになった。



この反応は 30°C ではチオール(3)を約80%の収率で与え、また -30°C ではスルフィドを約80%の収率で与えた。また -30°C で反応を行なって30分後に反応溶液の温度を 30°C まで上昇させ、 30°C で1時間かくはんしてから常法の処理をしても(4)が80%の収率で得られ、(3)の収率は上がらなかった。ところでジ-n-ブチルチオケトンとn-ブチルリチウムとの反応はほぼ定量的に還元生成物であるチオール(5)を与えた。また 重水素



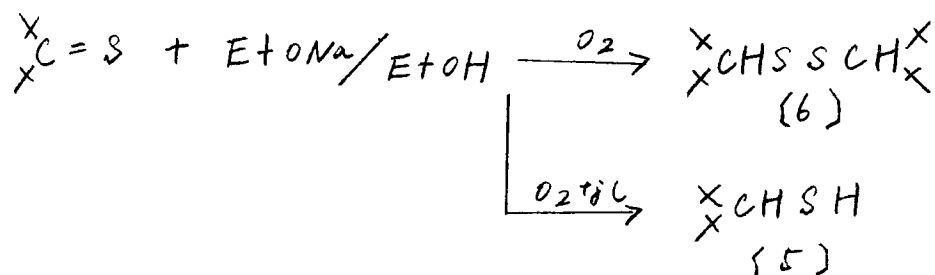
化化合物を用いた実験から、(5)のXチン水素 XCH_2SH はn-ブチルリチウムの重水素から由来したものであることが明らかとなった。

3-2 チオケトンとナトリウムエトキシドとの反応

ケトンとナトリウムエトキシドとの反応は光照射下でないとおこなえないが、チオケトンでは両チオケトンとも熱で反応し、還元生成物であるチオールもしくはジスルフィドを与えた。

ジ-n-ブチルチオケトンをエタノール中でナトリウムエトキシドと反応させると 60°C 、1日で反応は終了し、微量の酸素の存在する条件下ではジス

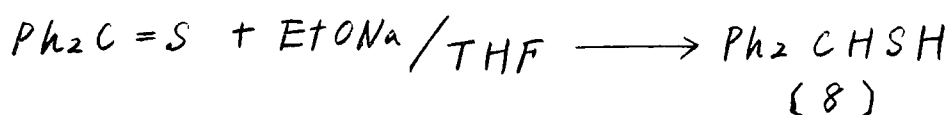
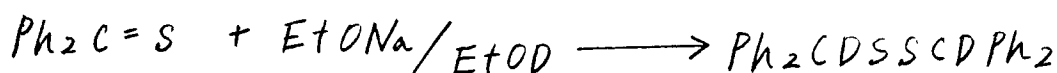
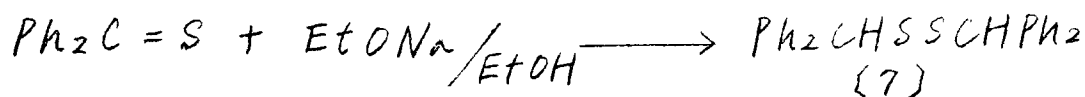
ルフィド〔6〕が得られたが、完全に脱気して反応をおこなうとチオール〔5〕が得られた。



この反応はプロトン性溶媒中だけでなく、非プロトン性溶媒中（THF 溶媒）でも〔5〕を与えた。また重水素化化合物を使った実験結果から〔5〕の X 基の水素はエタノールの α 水素から由来するものであることが明らかとなった。



チオベンゾフェノンもエタノール中でナトリウムエトキシドと反応させると微量の酸素の存在下でも脱気下でも共に定量的にジスルフィド〔7〕が得られた。また重水素化化合物を使った実験ではジスルフィドの X 基の水素はエタノールのアルファ水素から由来することが明らかとなった。しかし反応を非プロトン性溶媒中（THF 溶媒）でおこなうとベンズヒドリルメルカプタン〔8〕が得られた。



2-3 実験

2-3-1 ジ-tert-ブチルチオケトンとフェニルリチウムの反応

フェニルリチウム (420 mg, 5 ミリモル) のエーテル溶液 (7 ml) を 0°C に保ち、ジ-tert-ブチルチオケトン (474 mg, 3 ミリモル) のエーテル溶液 (5 ml) を滴下した。滴下終了後 5 分おきまぜ、氷水 30 ml 中に入れ希硫酸で酸性にしてエーテルで抽出した。(30 ml × 3) エーテル層は水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥したのちにエーテルを減圧下で留去し、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル, 溶出液ヘキサン) で分離した。210 mg (29.6%) の 2, 2, 4, 4-テトラメチル-3-フェニルペンタン-3-チオール (3) と 280 mg (39.5%) の 2, 2, 4, 4-テトラメチル-3-ペニチルフェニルスルフィドが得られた。

{3} の分析値

NMR (図3) ppm $\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{TMS}}$ 1.27 (S, 18H) 1.80 (S, 1H)
7.07 ~ 7.26 (m, 5H)

IR (図4) ν_{SH} 2600 cm^{-1}

元素分析 C: 76.47, H: 10.32

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{S}$ と 12 の計算値 C: 76.27 H: 10.17

{4} の分析値

NMR (図5) ppm $\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{TMS}}$ 1.20 (S, 18H) 2.87 (S, 1H)
6.96 ~ 7.38 (m, 5H)

IR (図6)

元素分析 C: 76.37, H: 10.12

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{S}$ と 12 の計算値 C: 76.27 H: 10.17

{4} を酢酸中過酸化水素 (30%) で酸化するとスルホノ (XCHSO_2Ph) が得られた。

m.p. 138°C

NMR (図19) ppm $\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{TMS}}$ 1.33 (S, 18H) 3.20 (S, 1H)
7.33 ~ 7.90 (m, 5H)

IR (図20) ν_{SO_2} 1130, 1290 cm^{-1}

元素分析 C: 66.86 H: 9.22 S: 12.11

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$ と 12 の計算値 C: 67.12 H: 9.01
S: 11.94

2-3-2 ジ-*t*-ブチルチオケトンと *n*-ブチルリチウムとの反応

n-ブチルリチウムの 20% ヘキサン溶液 1.2g

(*n*-ブチルリチウム 3.8 ミリモル) に ジ-*t*-ブチルチオ
 ケトン 316 mg (2 ミリモル) の η -ヘキサン溶液 5 ml を室
 温で滴下した。滴下と同時にチオケトンの色(赤
 色)が消えた。その後水 10 ml を加え、エーテ
 ルで抽出(20 ml)した。エーテル層は無水硫酸ナ
 トリウムで乾燥し、減圧下でエーテルを留去し
 たのちカラムクロマトグラフィー(シリカゲル
 溶出液ベンゼン)により分離をおこない 2, 2, 4, 4-
 テトラメチルペンタン-3-チオール(5)を得た。

収量 300 mg 収率 94%

NMR (図7) ppm $\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{TMS}}$ 1.13 (s, 18H) 1.32 (d, 1H,
 $J=7\text{Hz}$) 2.70 (d, 1H, $J=7\text{Hz}$)

IR (図8) ν_{SH} 2600 cm^{-1}

また同様の反応を *n*-ヘキシルリチウムを使っ
 ておこない、その後ガスクロマトグラフィー
 (柳本製 G-1800, 5% SD200 2m, 27°C 0.4 kg/cm²,
 FID) により 1-ヘキセンが定量的に生成してい
 ることを認めた。

2-3-3 ジ-*t*-ブチルチオケトンとナトリウム エトキシドとの反応

a) 微量の酸素の存在下での反応

エタノール 10 ml にナトリウム 230 mg (10 ミリグラム原子)
 を加え、窒素を通じ、ジ-*t*-ブチルチオケトン 316 mg
 (2 ミリモル) を加え 窒素を通じながら 60°C で 1 日

加熱した。反応液に水 150 ml を加え、エーテルで抽出した (30 ml \times 3) エーテル層は水で洗い、(20 ml \times 2) 無水硫酸ナトリウムで乾燥したのちにエーテルを減圧下で留去しカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、溶出液ベンゼン-ヘキサン 1:1) で分離して 200 mg (63%) のビス (2, 2, 4, 4-テトラメチルペンタン-3) ジスルフィドを得た。

NMR (図 9) ppm $\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{TMS}}$ 1.18 (s, 36H) 2.54 (s, 2H)

IR (図 10)

元素分析 C: 67.67 H: 12.13 S: 20.02

C₁₈H₃₆S₂ と 1 の計算値 C: 67.85 H: 12.02
S: 20.13

6) 脱気条件下での反応

ナトリウムエトキシド 340 mg (5ミリモル) のエタノール溶液 5 ml を高真空系を用いて脱気し、あらかじめ同様にして脱気しておいたジ-*tert*-ブチルキオクタン 316 mg (2ミリモル) を加え、真空下で封管して 60°C で 1 日加熱した。水を加え、エーテル抽出しカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、溶出液ベンゼン-ヘキサン 1:1) で分離して 224 mg (70%) の 2, 2, 4, 4-テトラメチルペンタン-3-オール [4] を得た。

また ジ-*tert*-ブチルキオクタンをイソプロピルアルコール中イソプロピルアルコキシドと反応さ

也。生成物をガスクロマトグラフ(柳本製 G-1800 15% PEG 1m 76°C N_2 $0.4\text{kg}/\text{cm}^2$ FID)で測定しアセトンを確認した。また反応液から減圧で低沸点部分を蒸留しその溶液に2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの硫酸エタノール溶液を加えアセトンの2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを単離した。m.p. 128°C 文献²⁴⁾ 128°C

2-3-4 チオベンゾフェノンとナトリウムエトキシドとの反応

a) エタノール中の反応

ナトリウムエトキシド 680mg を含むエタノール 5ml とチオベンゾフェノン 480mg (2.4ミリモル) とをそれぞれ脱気封管し、ブレーカブルシールをやり両者を混ぜ合わせるとすぐに色が変わり固体が析出した。水を加えろ過し得られた固体を再結晶(ベンゼン-エタノール)して 480mg (99%) のジベンズヒドリルジスルフィドを得た。

m.p. $151\sim 152^{\circ}\text{C}$ (文献²⁵⁾ 値 151°C)

NMR (図11) ppm $\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{TMS}}$ 4.79 (s, 2H) 7.28 (s, 20H)

IR (図12)

元素分析 C 78.10 H 5.49

($\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{S}_2$ としての計算値 C: 78.35 H 5.57

b) THF 中の反応

198mg (1ミリモル) のチオベンゾフェノンを 5ml の

THF に加え、真空中 (ブルーカブルシールで) ナトリウムエトキシド 500 mg (7.35 ミリモル) の THF 溶液 5 ml と混合するとチオベンゾフェノンの青色が消え、すぐに反応が終了した。反応溶液に 10 ml の水を加え、エーテル (20 ml \times 3) で抽出した。エーテル層は無水硫酸ナトリウムで乾燥し、エーテルを減圧下で留去し、カラムクロマトグラフィー (シリシッフアシッド, 溶出液 ベンゼン-ヘキサン 1:4) で分離して 157 mg (78.5%) のベンズヒドリルメルカプタンと 20 mg (10%) のジベンズヒドリルジスルフィドを得た。

2-3-5 重水素化化合物を使った実験

a) 重水素化の割合は NMR (バリア, 型 T-60) とガスクロマトグラフィーマススペクトル (島津製 LKB-9000 S GS-MS, MID-PM) で測定した。

b) 実験の結果: 表 2 に示した。

表 2 重水素化化合物を用いた実験

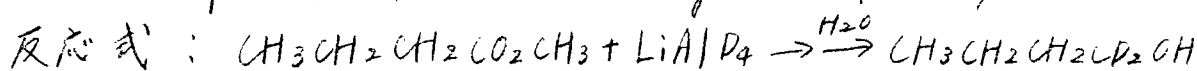
ケトン	試薬	生成物	C-D %	D 移動 %
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{S}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$ 99.9%	$\text{Ph}_2\text{CDSSCDPh}_2$	85 ± 5	85 ± 5
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{S}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CD}_2\text{OH}$ 91.8%	$\text{Ph}_2\text{CDSSCDPh}_2$	4	4.3
$\overset{\text{X}}{\text{C}}=\text{S}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$ 99.9%	$\overset{\text{X}}{\text{C}}\text{DSSH}$	14.3	14.3
$\overset{\text{X}}{\text{C}}=\text{S}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CD}_2\text{OH}$ 91.8%	$\overset{\text{X}}{\text{C}}\text{DSSH}$	65.4	71.2
$\overset{\text{X}}{\text{C}}\text{HSH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$	$\overset{\text{X}}{\text{C}}\text{DSSH}$	0	0
$\text{Ph}_2\text{CHSSCHPh}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$	$\text{Ph}_2\text{CPSSCDPh}_2$	0	0
$\overset{\text{X}}{\text{C}}=\text{S}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}_2\text{Li}$ 97%	$\overset{\text{X}}{\text{C}}\text{DSSH}$	96	99
$\overset{\text{X}}{\text{C}}=\text{S}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CD}_2\text{Li}$ 97%	$\overset{\text{X}}{\text{C}}\text{DSSH}$	0	0
$\overset{\text{X}}{\text{C}}=\text{S}$	BuLi 反応後 D_2O で処理	$\overset{\text{X}}{\text{C}}\text{DSSH}$	0	0

C) 重水素化化合物の合成

C-1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$: 市販 (Merck 社製) のものを使用した。

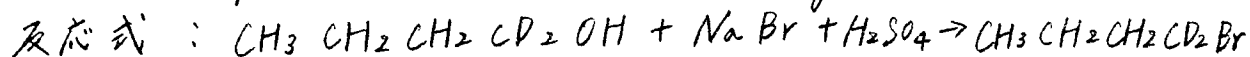
C-2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CD}_2\text{OH}$: 酪酸メチル 10g (0.1モル) を含むエーテル 20 ml を LiAlD_4 2.3g (0.055モル) のエーテル溶液 (50 ml) 中に滴下した。滴下終了後 1 時間かきまぜ、氷水に入れて希硫酸で酸性にし、エーテル抽出した。エーテル層は水、炭酸水素ナトリウム水溶液、水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥後減圧下でエーテルを留去したのを蒸留して目的物を得た。

b.p. $116-7^\circ\text{C}$ 収量 6g 収率 81%

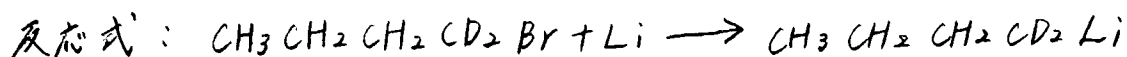


C-3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CD}_2\text{Br}$: C-2) で合成した $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CD}_2\text{OH}$ 4g (0.054モル) に臭化ナトリウム 10g および水 10 ml を加え氷冷してかきまぜながら濃硫酸 10 ml を加え、2 時間還流した。そのまゝ水蒸気蒸留し留出液を水、濃硫酸、水酸化ナトリウム水溶液で洗い、無水炭酸カリウムで乾燥してから蒸留して目的物を得た。

b.p. $99-100^\circ\text{C}$ 収量 4.2g 収率 56%



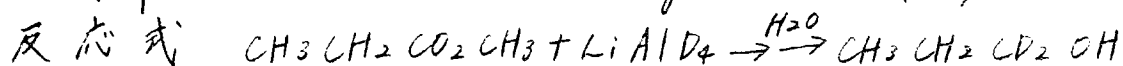
C-4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CD}_2\text{Li}$ 1 キサン 5 ml に 1 キサン 中で薄く切ったリチウム 0.2g を加え窒素ふんい気下で $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CD}_2\text{Br}$ 500mg を 1 キサン 3 ml に溶かした溶液を滴下し、20分かきまぜ、窒素ふんい気下でろ過して未反応のリチウムを除いた。



C-5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}_2\text{Li}$

C-5-1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{OH}$ C-2 と同様の操作で 7°ロビオン酸 X 4 ル 10g (0.11 モル) を LiAlD_4 2.6g (0.062 モル) で還元した。

b. p. $94-96^\circ\text{C}$ 収量 4.8g 収率 73%



C-5-2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{Br}$ C-5-1 で合成した $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{OH}$ 4.8g を C-3 と同様の操作で臭化ナトリウム 13g および濃硫酸 11 ml を用い臭素化した。

b. p. 70°C 収量 5.4g 収率 54%



C-5-3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}_2\text{OH}$ C-5-2 で合成した $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{Br}$ 5.4g を 30 ml のエーテルに溶かし、マグネシウム 1.2g を加えてグリニャール化合物を作り、 H_2CO ガス (パラホルムアルデヒド 2g を加熱して発生させた) を通じ、その後氷水、希硫酸を加え、エーテルで

抽出した。エーテル層は水、炭酸水素ナトリウムの水溶液、水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥させたのち蒸留した。

b.p $114-116^{\circ}\text{C}$ 収量 2.0g 収率 61%
 反応式 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{Br} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{H}_2\text{CO}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}_2\text{OH}$

C-5-4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}_2\text{Br}$ C-5-3 で合成した $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 2.0g を C-3 と同様の操作で臭化ナトリウム 6g , 濃硫酸 5ml を用いて臭素化した。

b.p $98-100^{\circ}\text{C}$ 収量 2.0g 収率 54%
 反応式 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}_2\text{Br}$

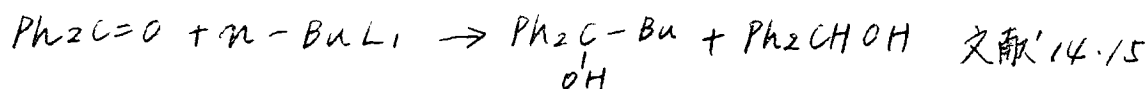
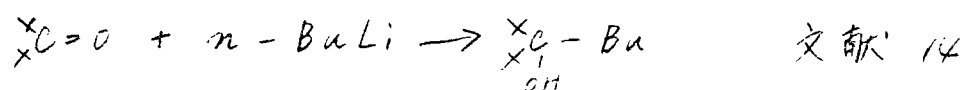
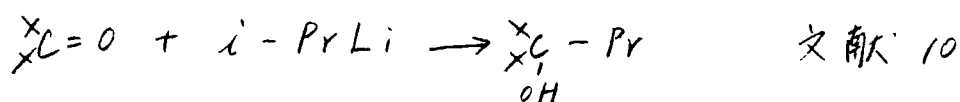
C-5-5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}_2\text{Li}$ C-5-4 で合成した $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}_2\text{Br}$ にリチウムを作用させて合成した。

反応式 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{Li} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}_2\text{Li}$

4. ケトンと求核試薬との反応における反応機構の考察

3章で述べたケトンと求核試薬との反応生成物を整理し表3に示す。

また、相当するケトンと有機リチウム化合物との反応は次のとおりである。

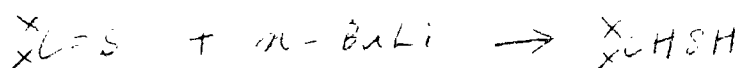


ジ-tert-ブチルケトンとn-ブチルリチウムとの反応ではブチル基が炭素に付加したいわゆる正常反応がおこり、ジ-tert-ブチルケトンとtert-ブチルリチウムとの反応ですらtert-ブチル基が炭素に付加している¹¹⁾。n-ブチルリチウムで還元される例はほとんどなく、特殊な条件下でのベンゾフェノンとn-ブチルリチウムとの反応でブチル基が炭素に付加したアルコールとともに還元されたベンズヒドロールを得た例が報告されている^{14,15)}。

表 3 4オケトンと求核試薬との反応

試薬	$\overset{\times}{\text{C}}=\text{S}$ との反応生成物	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{S}$ との反応生成物
PhLi	$\overset{\times}{\text{C}}\text{HSPH} + \overset{\times}{\text{C}}\text{PhSH}$	Ph_2CHSPH
BuLi	$\overset{\times}{\text{C}}\text{HSH}$	Ph_2CHSBu
$\text{EtONa}/\text{E} + \text{OD}$	$\overset{\times}{\text{C}}\text{HSH}$	$\text{Ph}_2\text{CDS} \cdot \text{SCDPh}_2$
$\text{RCD}_2\text{ONa}/\text{RCD}_2\text{OH}$	$\overset{\times}{\text{C}}\text{DSH}$	$\text{Ph}_2\text{CHSSCHPh}_2$
EtONa/THF	$\overset{\times}{\text{C}}\text{HSH}$	Ph_2CHSH

これからチオケトン¹⁰⁾の反応を理解するには、今まで述べられていたような求核付加の概念では説明できない。たとえばジ-*n*-ブチルチオケトンと*n*-ブチルリチウムとの反応でブチル基が付加せずには還元されたチオールのみが生成しているのはジ-*n*-ブチルケトンの*n*-プロピルリチウム¹⁰⁾や*n*-ブチルリチウム¹¹⁾との反応ですら還元がおこらずにアルキル基が炭素に付加しているのも、立体的な問題では説明できない。



またチオケトンが $\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{S}$ と分極していると考えても $\overset{\delta-}{C}=\overset{\delta+}{S}$ と分極していると考えても求核試薬が単に δ^+ に付加するという考えでは理解できない実験結果が多い。例えばチオベンゾフェノンとナトリウムエトキシドとの反応がそうである。求核試薬によるチオカルボニルのイオウへの付加は知られており、^{7,8,12,13,16,17)}チオカルボニルが $\overset{\delta-}{C}=\overset{\delta+}{S}$ というカルボニルとは逆の分極をしていることで説明されている⁹⁾が、この考えで本研究の実験結果を説明できるのは、チオベンゾフェノンと有機リチウムの反応だけである。このように今までの

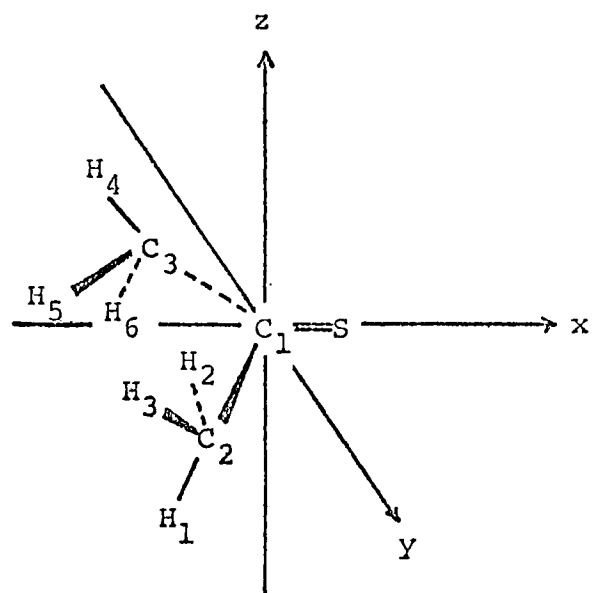
考えでは理解できないことが多いので、本研究
 では新しい考え方として一電子移動した錯体
 (LT錯体)を通る機構も考えた。チオケトン
 $\text{C}=\text{S}$ に一電子入るとアニオンラジカル $\text{C}=\dot{\text{S}}$ に
 なるから、まずチオカルボニルのアニオンラジ
 カルのINDO型の分子軌道法の計算をおこな
 った。チオカルボニルとしてはチオアセトン(ジ
 セーブチルチオケトンのモデル)とチオベンズア
 ルデヒド(チオベンゾフェノンのモデル)をとりあ
 げた。結果を表4に示す。また表5および図22
 に計算に使ったチオケトンの座標を示した。

表 4 千オケトシのアニオンラジカルの
電荷密度およびスピン密度

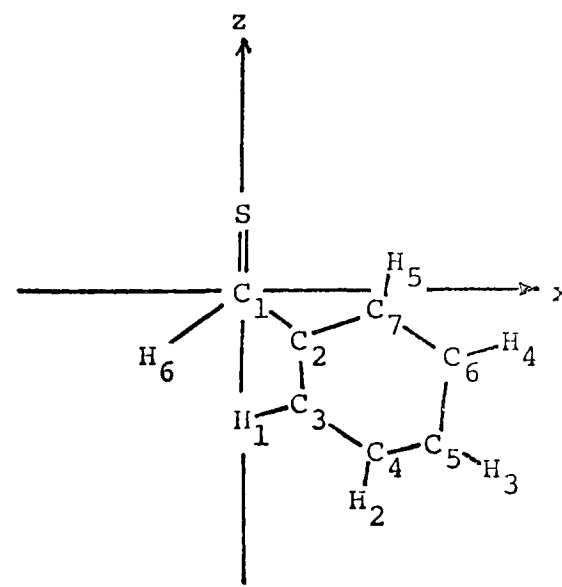
	千オアセトン		千オベンス"アルデヒド"	
	C 上	S 上	C 上	S 上
電荷密度	+0.2192 (+0.2115)	-0.9490 (-0.9896)	-0.0154 (-0.0407)	-0.7594 (-0.7843)
スピン密度	+0.8264 (+0.7692)	+0.1547 (+0.2073)	+0.6041 (+0.5409)	+0.1787 (+0.2683)

かゝる内の数字はイオウの軌道をも含めた計算結果

図 22 千オカルボニル化合物の座標



千オアセトン



千オベンズアルデヒド

表 5 チオカルボニル化合物の座標

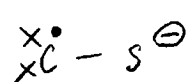
原子	X	Y	Z
チオアセトン			
S	1.600000	0.000000	0.000000
C1	0.000000	0.000000	0.000000
C2	-0.775000	1.342339	0.000000
C3	-0.775000	-1.342339	0.000000
H1	-0.956707	1.657066	-1.027633
H2	-0.185983	2.102044	0.513816
H3	-1.727432	1.212088	0.513816
H4	-0.956707	-1.657066	1.027633
H5	-0.185983	-2.102044	-0.513816
H6	-1.727432	-1.212088	-0.513816
チオベンズアルデヒド			
S	0.000000	1.610000	0.000000
C1	0.000000	0.000000	0.000000
C2	1.316359	-0.760000	0.000000
C3	1.316359	-2.150000	0.000000
C4	2.520134	-2.845000	0.000000
C5	3.723909	-2.150000	0.000000
C6	3.723909	-0.760000	0.000000
C7	2.520134	-0.065000	0.000000
H1	0.381052	-2.690000	-0.000000

表 5 フブキ

H2	2.520134	-3.925000	0.000000
H3	4.659216	-2.690000	0.000000
H4	4.659216	-0.220000	0.000000
H5	2.520134	1.015000	0.000000
H6	-0.540000	-0.935307	0.000000

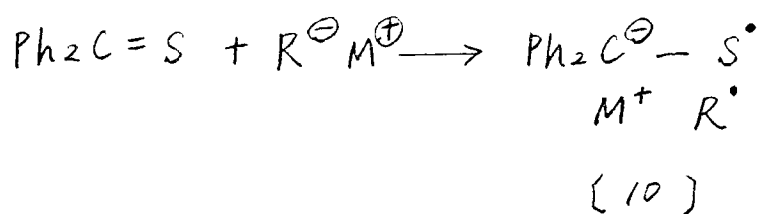
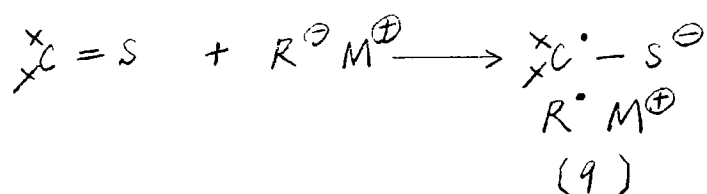
原子の番号は 図 22 を参照,

この計算結果からフェニル基がつくと炭素上の陰電荷がふえ ($+0.2192 \rightarrow -0.0154$) イオウ上のスピ密度がふえる ($0.1547 \rightarrow 0.1984$) ことがわかる。よってジ-tert-ブチルチオケトンとチオベンゾフェノンのアニオンラジカルでは次の様な構造が重要な寄与をしていることがわかる。



すなわちジ-tert-ブチルチオケトンでは $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{X}}}\text{C} - \text{S}^{\ominus}$ の方が $\overset{\ominus}{\underset{\cdot}{\text{X}}}\text{C} - \text{S}^{\cdot}$ より重要な寄与をしていると思われるし、チオベンゾフェノンでは $\text{Ph}_2\text{C}^{\ominus} - \text{S}^{\cdot}$ の方が $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot} - \text{S}^{\ominus}$ より重要な寄与をしていると思われる。

よって求核試薬とチオケトンの反応では中間体として次のようなCT錯体を考えることはあながち無理ではないようである。

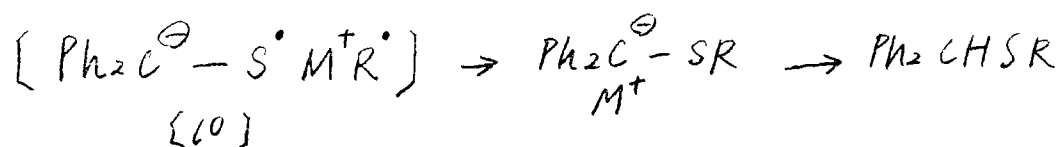


{9} および {10} から溶媒，求核試薬により，異なる反応がおこるわけであるが，一番安定な系に反応が進行すればよい。

各反応について以下にその機構を詳述する。

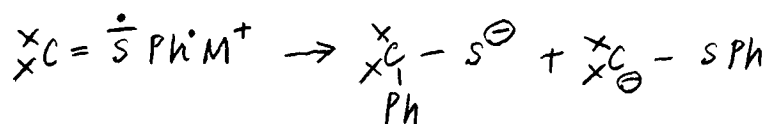
a) 有機リチウムの反応

a-1) チオベンゾフェノン {10} からラジカルコンビネーションにより (非プロトン性溶媒中であるし、これが一番安定と思われる) $\text{Ph}_2\text{C}^\ominus - \text{SR}$ が生成し水を加えることにより Ph_2CHSR が生成する。

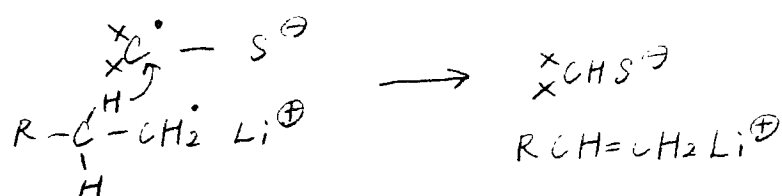


a-2) ジ-tert-ブチルチオケトンとフェニルリチウムの反応では {9} からラジカルコンビネーションがおこり $\text{X}^\ominus_{\text{C}} - \text{S}^\ominus_{\text{Ph}}$ になるがこれは立体的に炭素のまわりがこんでおり、かなり立体的には不利な反応であり、 -30°C 以下では起こりにくい。低温になると炭素への攻撃が非常に起こりにくくなるのでイオウ原子上にもいく分存在する不対電子への攻撃がおこる。すなわち、 $\text{X}^\ominus_{\text{C}} - \text{S}^\bullet$ 型の極限構造からのラジカルコンビネーションがおこり $\text{X}^\ominus_{\text{C}} - \text{SPh}$ が生成すると思われる。よって低温では S 付加がおこる。{この反応は遅い。 -30°C ではジ-tert-ブチルチオケトンにフェニルリチウムを滴下し、

1分後に氷水で分解するとジ-tert-ブチルチオケトンが80%以上回収された。] 温度を上げていくとC付加する立体的なエネルギーが与えられ、しかもこの反応の方が本来おこりやすいものであるから、C付加が優先しておこると思われる。



a-3) ジ-tert-ブチルチオケトンとn-ブチルリチウムとの反応では〔9〕から立体的に不利なラジカルコンベンション(ブチル基の炭素への付加)よりも立体的に有利なラジカル引抜き(水素電子の移動)がおこり $\overset{x}{\underset{\cdot}{C}} H S^{\ominus}$ が生成する。



チオベンゾフェノンとn-ブチルリチウムの場合はブチル基のS付加が起っているわけであるが、この場合は立体的に不利な反応でもないしまたチイルラジカルは炭素ラジカルに比べて水素原子を引く力弱いからである²⁰⁾。

b) ナトリウムエトキシドとの反応

b-1) チオベンゾフェノン: この場合は〔10〕は

$\left[\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{C}^\ominus - \text{S}^\bullet \\ \text{Na}^\oplus \text{O}^\bullet\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} \right]$ であるがイオウと酸素はラジカ

ルコンビネーションにより安定な化合物を与えないので ($\text{Ph}_2\text{C}^\ominus - \text{S} - \text{OEt}$ は不安定である) 反応は2つの場合にわけられる。

まずプロトン性溶媒中での反応は $\text{Ph}_2\text{C}^\ominus$ が溶媒からプロトンを引き抜いて $\text{Ph}_2\text{CH} - \text{S}^\bullet$ が生成し二量化してジスルフィドになる。この方がチールラジカルがアルコキシドのα-水素を引きぬいて $\text{Ph}_2\text{C}^\ominus - \text{SH}$ になるより安定な系になる。(チールラジカルの方がカルボアニオン $\text{Ph}_2\text{C}^\ominus - \text{SH}$ より安定である。)

非プロトン性溶媒中での反応は引き抜くべきプロトンがないので仕方なく次にエネルギーの低い反応つまりチールラジカルがアルコキシドのα水素を引き抜いて $\text{Ph}_2\text{C}^\ominus - \text{SH}$ となり異性化して $\text{Ph}_2\text{CHS}^\ominus$ となる。これに水を加えると $\text{Ph}_2\text{CH}_2\text{SH}$ が得られる。($\text{Ph}_2\text{C}^\bullet - \text{S}^\ominus$ に水素原子が付加して $\text{Ph}_2\text{CH} - \text{S}^\ominus$ が直接生成するとも考えられるが、チオベンゾフェノンの反応では他の場合はすべて $\text{Ph}_2\text{C}^\ominus - \text{S}^\bullet$ からの反応であり、この場合だけ $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet - \text{S}^\ominus$ からの反応がおこると考えるのは妥当ではないだろう。)

以上述べて来たようにチオケトンと求核試薬 (RLi および RONa) との反応は中間に一電子移動したCT錯体を形成しそのCT錯体から最も安定な系への反応であると理解できる。最も安定

が系への反応とは炭素ラジカルやカルボアニオンよりもチイルラジカルやチオレートアニオンを残す方向へ進むものである。立体障害(低温でのジ-tert-ブチルチオケトンとフェニルチウムとの反応)やカルボアニオンしか生成しない場合(チオベンゾフェノンの非プロトン性溶媒中での反応)はこの限りではない。

また 中間の σ -T 錯体はチオベンゾフェノンではほぼ完全に $\text{X}^{\ominus}-\text{S}^{\bullet}$ 型であるが、ジ-tert-ブチルチオケトンでは $\text{X}^{\ominus}-\text{S}^{\bullet}$ 型と $\text{X}^{\bullet}-\text{S}^{\ominus}$ 型の共鳴混成体であり 後者の方がかなりその構造に寄与しているものと思われる。

以上述べたように反応生成物の分析からチオケトンと各種求核試薬との反応はその中間に σ -T 錯体を形成するらしい事がわかるが、今後の課題としてその中間体のスペクトル的な検出や動力学的な面からの中間体の証明などが残されている。

5 4オケトンの酸化反応

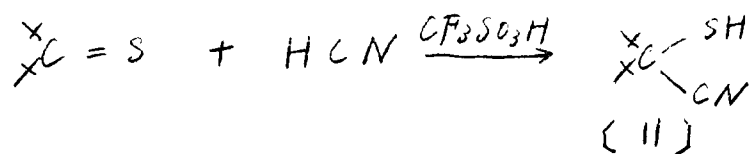
4オケトン（ジ-*tert*-ブチル4オケトンおよび4オベンゾフェノン）と各種の酸化剤との反応を行ない、両4オケトンで反応に差があることを見出した。

5-1 過酸化水素による酸化

酢酸中で30%過酸化水素水とジ-*tert*-ブチル4オケトンの反応を行ない、スルフィン $\text{X}=\text{S}=\text{O}$ を得た。4オケトンを酸化するとスルフィンが生成することはよく知られており、4オベンゾフェノンのスルフィン²¹⁾も知られている。以上のことにより、イオウが攻撃をうける反応ではジ-*tert*-ブチル4オケトンも4オベンゾフェノンも同じ挙動をすることがわかった。ちなみにジ-*tert*-ブチル4オケトンをアルカリ性過酸化水素で酸化することを試みたが反応は進行しなかった。

5-2 シアン化水素との反応

シアン化水素にジ-*tert*-ブチル4オケトンを溶解し $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を加えると、4オケトンの赤色が消え無色となった。その後常法で処理をみると、2,2,4,4-テトラメチル-3-シアノペンタン-3-オール〔11〕が定量的に得られた。



またシアン化水素溶媒中シアン化ナトリウムを融媒としてもこの反応は進行し、水-エタノール溶媒中シアン化ナトリウムとジ-tert-ブチルチオケトンとの反応によっても同じ生成物(11)が得られた。

一方チオベンゾフェノンの場合にはシアン化水素中 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を加えると色がか、色に変わりプロトン化していることが認められたが、その後常法の処理をみるとチオベンゾフェノンが回収された。またこの反応はシアン化ナトリウム融媒では起らずジ-tert-ブチルチオケトンの場合とは異なることが明らかとなった。

5-3 硫酸との反応

ジ-tert-ブチルチオケトンを濃硫酸中に滴下すると、すぐに反応し、無色になった。その後常法の処理をみると、ジ-tert-ブチルチオケトンが定量的に得られた。一方チオベンゾフェノンの場合には濃硫酸と混ぜるとすぐに反応し、反応液はか、色になるが、水を加えるともとのチオベンゾフェノンが回収された。

5-4 実験

5-4-1 ジーエーブチルチオケトン^{*}の過酸化水素による酸化

ジーエーブチルチオケトン 500mg (3.2ミリモル) を含む 30 ml の酢酸に 3g の 30% 過酸化水素水を加えて室温で 3 時間かきまぜた。水を加え、炭酸水素ナトリウムで中和し、エーテルで抽出して無水硫酸ナトリウムで乾燥したのちエーテルを減圧下で留去した。残留を薄層クロマトグラフィー(シリカゲル, 溶出液ベンゼン-ヘキサン 4:1) で分離して 450 mg (82%) のスルフィン $\text{X}-\text{C}=\text{S}=\text{O}$ を得た。

NMR (図 13) ppm $\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{TMS}}$ 1.37 (s, 9H) 1.53 (s, 9H)

IR (図 14) $\nu_{\text{C}=\text{S}=\text{O}}$ 1060, 1130 cm^{-1}

元素分析 C: 62.39 H: 10.63 S: 18.36

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OS}$ としての計算値 C: 62.01 H: 10.41 S: 18.40

溶媒として酢酸のかわりに 6N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて同様な反応を試みたが、原料を回収したにとどまった。

5-4-2 ジーエーブチルチオケトンとシアン化水素の反応

a) 5 ml のシアン化水素に 0°C で ジーエーブチルチオケトン 318 mg (2ミリモル) を加え、触媒量の $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を加えると溶液が無色になった。シアン化水素を室温で留去し、水を加え、エーテルで抽出した。

エーテル層は水で洗い無水硫酸ナトリウムで乾燥してからエーテルを減圧下で留去し、残留を薄層クロマトグラフィー（シリカゲル，溶出液ベンゼン）で分離し、2,2,4,4-テトラメチル-3-シアノペンタン-3-オール〔11〕を得た。

収量 340 mg 収率 92%

NMR (図15) ppm $\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{TMS}}$ 1.32 (s, 18H) 2.30 (s, 1H)

IR (図16) ν_{CN} 2250 cm^{-1} , ν_{SH} 2600 cm^{-1}

元素分析 C 65.07 H 10.57 N 7.34 S 17.16

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NS}$ と 12 の計算値 C 64.80 H 10.33 N 7.56 S 17.31

また ジーゼル 4 オール 4 オクトン 280 mg (1.8 ミリモル) を 65% エタノール水溶液中でシアニ化ナトリウム 250 mg (5 ミリモル) と室温で反応させ その後常法での処理をして、同様に 260 mg (61%) の〔11〕を得た。また N,N -ジメチルホルムアミド中シアニ化ナトリウムとの反応では 75% の収率で〔11〕を得た。

b) 5 ml のシアニ化水素に 4 オベンゾフェノン 480 mg (2.42 ミリモル) を 0°C で加え $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を加えると 4 オベンゾフェノンの青色が消え、溶液はかっ色となった。この反応液に水を加えシアニ化水素を減圧下で留去しエーテル抽出しエーテル層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥したのちエーテルを減圧下で留去すると 422 mg (88%) の 4 オベンゾフェノン

が得られた。

5-3 ジーエーブチルチオケトンと硫酸の反応

ジーエーブチルチオケトン 980 mg (6.2 mmol) を濃硫酸 2 g (20 mmol) に 0°C で滴下するとおぐに色が消えた。反応液を氷水に入れ、エーテル抽出しエーテル層を水、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち減圧下でエーテルを留去して 770 mg (87.5%) のジーエーブチルチオケトンを得た。

NMR (図 17) ppm $\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{TMS}}$ 1.22 (s, 18H)

IR (図 18) $\nu_{\text{C=O}}$ 1685 cm^{-1}

チオベンゾフェノンも同様に反応させたところ、硫酸と混ぜ合わせると色がかった色になったが、氷水に入れるともとのチオベンゾフェノンが回収された。

6 チオケトンへのプロトン付加についての考察

以上述べたように、チオベンゾフェノンとジ-
ターブチルチオケトンではプロトン酸と反応させ
た時にプロトン付加は両チオケトン共に起るが
その後の反応が異なり、ジ-ターブチルチオケトンでは炭
素への攻撃が起っているが、チオベンゾフェノ
ンではこれが起っていないことがわかった。ケ
トンへのプロトンの付加は酸素への付加 $>C^+-OH$
になることはよく知られている。一方チオケトン
へのプロトン化では脂肪族のものではケトン型
であると考えられると理解しうるが、芳香族のもの
ではケトン型であるとは考えにくい。芳香族チ
オケトンではむしろプロトンが炭素に近い位置
に存在した $\begin{array}{c} >C^+=S \\ | \\ H \end{array}$ のような形になっていると考

え方が、本研究でのチオベンゾフェノンの反応
を理解しうると思われる。 $\begin{array}{c} >C^+=S \\ | \\ H \end{array}$ ならば、求核試
薬の炭素への攻撃はおこりにくい。そこで例え
ばシアン化水素中の CF_3SO_3H との反応でも $\begin{array}{c} >C^+=S \\ | \\ H \end{array}$
になっているので $H^{\delta+}CN^{\delta-}$ が炭素に攻撃しにくく、
[$\begin{array}{c} >C^+=S \\ | \\ H \end{array} \quad CF_3SO_3^{\ominus}$] のままとどまっておき、水を入
れるとチオケトンが再生するのであろう。ジ-ター
ブチルチオケトンの場合は $\begin{array}{c} \delta+ \\ >C^+=S \\ \delta- \end{array}$ にプロトンが
攻撃して $>C^+-SH$ になるので $H^{\delta+}CN^{\delta-}$ が容易に攻撃し

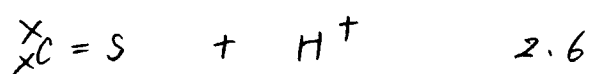
て $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$ になる。硫酸との反応も同様にしてチオベンゾフェノンでは $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{S}^+ \end{smallmatrix}$ になっているので炭素への求核攻撃がおこりにくくその結果ケトンにはなりにくい。

チオベンゾフェノンにプロトンが付加した化学種を $\text{Ph}_2\text{CH-S}^+$ と考えても一向にさしつかえない様にも思われるが、このイオンから脱プロトンによってはたしてチオベンゾフェノンが再生されるかどうかには大きい疑問が残る。むしろ C-S 間の π 結合性から考えてもこのイオンから脱プロトンはおこりにくいと考える方が妥当ではあるまいか。そこでチオベンゾフェノンがプロトン化された化学種は上に示したように炭素-水素にはまだ完全な共有結合が生成していない構造、いかえればプロトンは $\text{C}=\text{S}$ 二重結合と相互作用をしている構造がより真実に近いように思われる。

またこのプロトン付加の配向性を支持するデータとして山辺ら²²⁾による NMR 測定結果がある。チオケトンに重硫酸中 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を作用させた時の NMR スペクトルは $\text{Ph}_2\text{C}=\text{S}$ ではシグナルが 7.0 ppm にあり Ph_2CHSCl の 6.3 ppm および Ph_2CHSH の C-H 5.35 ppm, S-H 2.20 ppm からプロトンは炭素に近付いているらしいことを示唆している。一方ジ-tert-ブチルチオケトンでは対応するシグナル

表 5
NMR スペクトル測定結果

プロトン化の NMR (ppm $\delta_{\text{SO}_2}^{\text{TMS}}$)



類似化合物の NMR (ppm $\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{TMS}}$)

	C-H	S-H
$\overset{\times}{\text{C}}\text{HSH}$	2.67	1.33
Me_2CHSH	3.0	1.4
$\overset{\times}{\text{C}}\text{HSSCH}\overset{\times}{\text{C}}$	2.54	
$\text{Me}_2\text{CHSSCHMe}_2$	3.00	
Me_2CHSBr	3.20	
$\text{Me}_2\text{CHSClO}_4$	5.17	
Ph_2CHSH	5.35	2.20
$\text{Ph}_2\text{CHSSCHPh}_2$	4.77	
Ph_2CHSCl	6.3	

は 2.6 ppm にあり Me_2CHSBr の 3.2 および XCHSH の C-H 2.67 ppm, S-H 1.33 ppm からプロトンはイオウ原子に付加していることを示しているようである。これらの結果から基底状態における両チオケトンの分極は $\text{Ph}_2\text{C}^{\delta-}=\text{S}^{\delta+}$ でありジ- α -ブチルチオケトンはケトンと同じ方向に分極しているが、チオベンゾフェノンではフェニル基による効果のためケトンとは逆の方向への分極をしていると考えた方がよさそうである。ちなみに Baird ら²³⁾ の SCF-LCAO-MO 法によるチオホルムアルデヒドについての計算では、チオホルムアルデヒドの $\text{C}=\text{S}$ の π 結合は C^+-S^- の分極をしているが、 σ 結合は C^--S^+ の分極をしており全体では C^--S^+ の分極になっているという結果が報告されている。チオベンゾフェノンの場合はフェニル基の影響で炭素上の陰電荷がふえ σ と π の両者を合すると C^--S^+ になるのであろう。反応性についても親電子反応の場合、ジ- α -ブチルチオケトンはケトンと類似の反応性を示しチオベンゾフェノンの場合ではプロトン化は起るが次の反応が起らない ($-\text{S}^+$ よりも $-\text{C}^+$ の方が求電子試薬として強いと思われる) ことが以上の事で理解できた。これから両チオケトンの相違についてはさらに今後の研究によってその本質が理解されるであろう。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり 御指導いただきました京都大学化学研究所国近三吾名誉教授，岡 信三郎教授，大野淳吉助教授，杉山卓助手，岡本忠助手に心より感謝申し上げます。

また 計算の面で御援助いただきました京都大学工学部山辺時雄講師，永田進一氏，質量分析実験において御援助いただきました京都大学食糧科学研究所鈴木鉄也助手，実験に協力していただきました中島行雄，魚坂操両氏に厚く御礼申し上げます。

7. 文献

- 1) (a) E. Campaigne, "Thiones," in "The Chemistry of the Carbonyl Group," ed. by S. Patai, Interscience, New York, N.Y. (1966)
 (b) E. Campaigne, Chem. Rev, 39 (1946)
 (c) A. Ohno and M. Fukuyama, Kagaku no Ryouiki, 22 977, 1091 (1968)
 (d) A. Ohno, "Thiones," in "Organic Chemistry of Sulfur," ed. by S. Oae, Plenum, London, in press.
- 2) (a) R. Mayer, Angew. Chem.Int.Ed., Engl., 4 277 (1964)
 (b) D. Paquer and J. Vialle, C.R. Acad. Sci., Ser.C, 257 589 (1972)
 (c) D. Paquer and J. Vialle, Bull. Soc. Chim. Fr., 3887 (1972)
 (d) M. Dagonneau, D. Paquer and J. Vialle, Bull. Soc. Chim. Fr., 1699 (1973)
 (e) J. Maignan and J. Vialle, Bull. Soc. Chim. Fr., 1973 (1973)
 (f) M. Dagonneau and J. Vialle, Tetrahedron 30 415 (1974)
 (g) M. Dagonneau, J. Organometal Chem., 80 1 (1974)
- 3) (a) R. Ahmed and W. Lworowski, Org. Prep. Proc. Int., 3 135 (1971)
 (b) R. Ahmed and W. Lworowski, Tetrahedron Letters 3611 (1969)
- 4) O. Korver, J. U. Veenland and Th. J. de Doer, Rec. Trav. Chem., 84 310 (1965)
- 5) C. Andrieu, M. Demuyrck and Y. Mollieu, C. R. Acad. Sci., Ser. A, 265 B 127 (1967)
- 6) E. Spinner, J. Org. Chem., 30 1384 (1965)
- 7) A. Schonburg, Chem. Ber., 98 3311 (1965)
- 8) J. Middleton, J. Org. Chem., 30 1384 (1965)

(47)

- 9) G. Opitz, Angew. Chem. Int. Ed., Engl., 6 107 (1967)
- 10) P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc., 77 2801 (1955)
- 11) P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc., 67 141 (1945)
- 12) P. Beak and J. W. Worley, J. Amer. Chem. Soc., 92 4142 (1970)
- 13) P. Beak and J. W. Worley, J. Amer. Chem. Soc., 94 597 (1972)
- 14) J. D. Buhler, J. Org. Chem., 36 904 (1973)
- 15) H. Nozaki, Chemistry Letters, 1167 (1972)
- 16) S. Proskow, U. S. Patent, 3,117,985 (1964)
- 17) S. Tamagaki, K. Sakaki and S. Oae, Bull. Chem. Soc. Japan, 46 2608 (1973)
- 18) M. Dagonneau and J. Vialle, Tetrahedron 30 3119 (1974)
- 19) D. Horton and C. G. Tindall Jr, J. Org. Chem., 35 3558 (1970)
- 20) W. A. Pryor, "Mechanism of Sulfur Reaction," McGraw-Hill Book, Co., New York, N. Y., 1962, pp 89-93
- 21) B. Zwanenburg and L. Thijs, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 86 577 (1967)
- 22) T. Yamabe and Y. Hashimoto, Private Communication
- 23) M. C. Baird and J. R. Swenson, J. Phy. Chem., 77 277 (1973)
- 24) T. Curtius and G. H. Dedichen, J. Prakt. Chemie, [2] 50 266 (1894)
- 25) C. Engler, Chem. Ber., 11 925 (1878)

図1 ジ-ターチルチオクトン NMR スペクトル

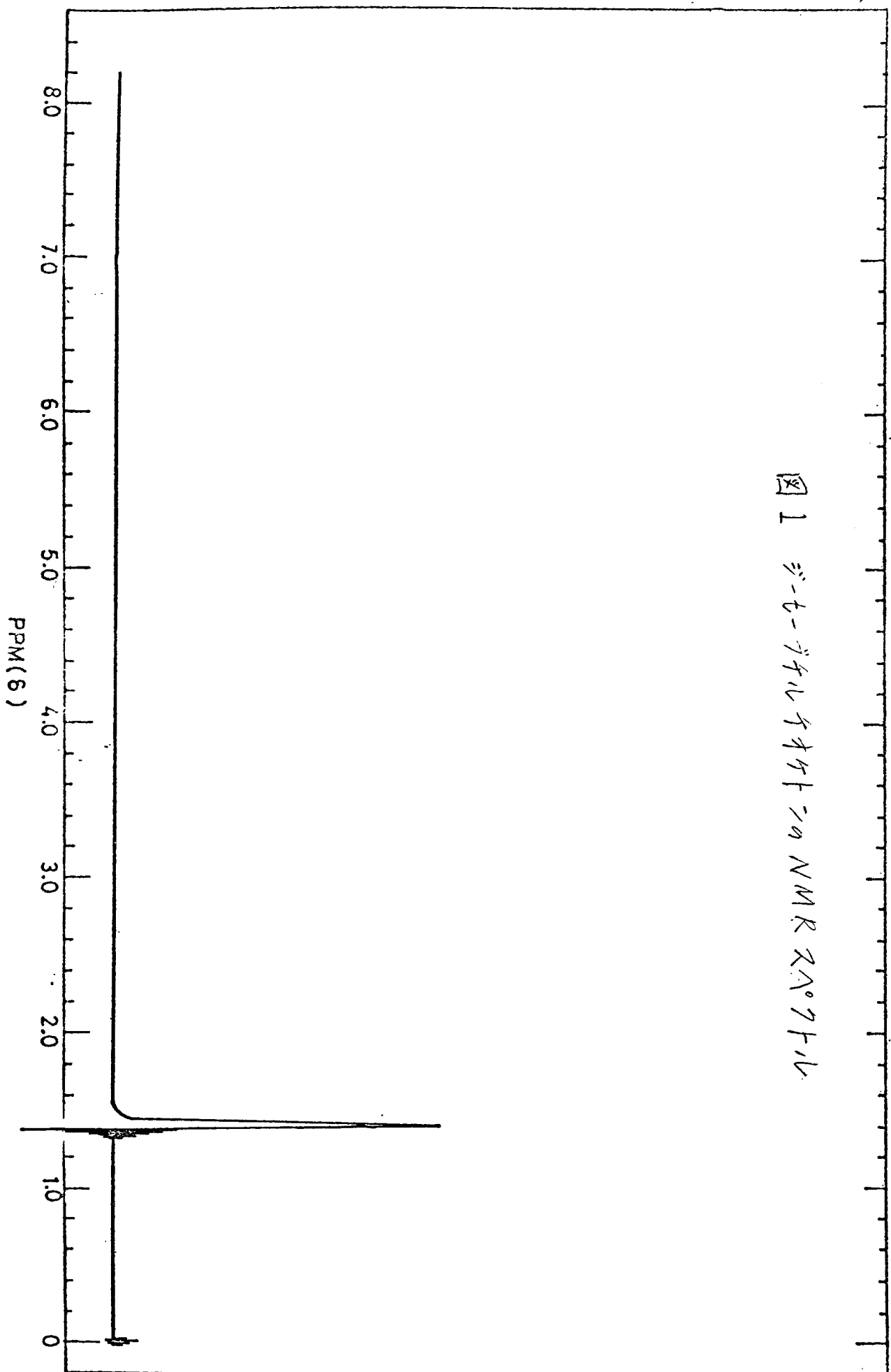
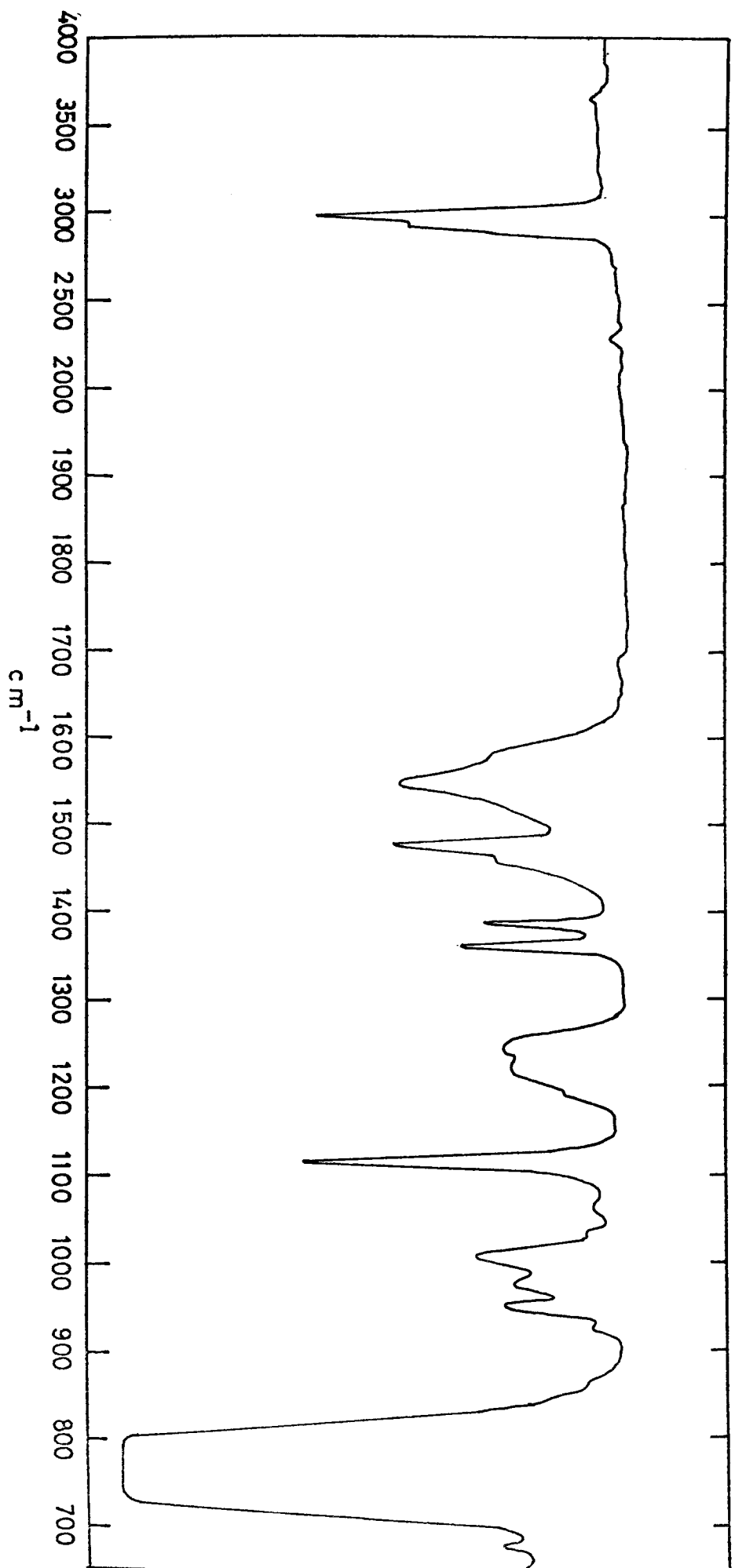
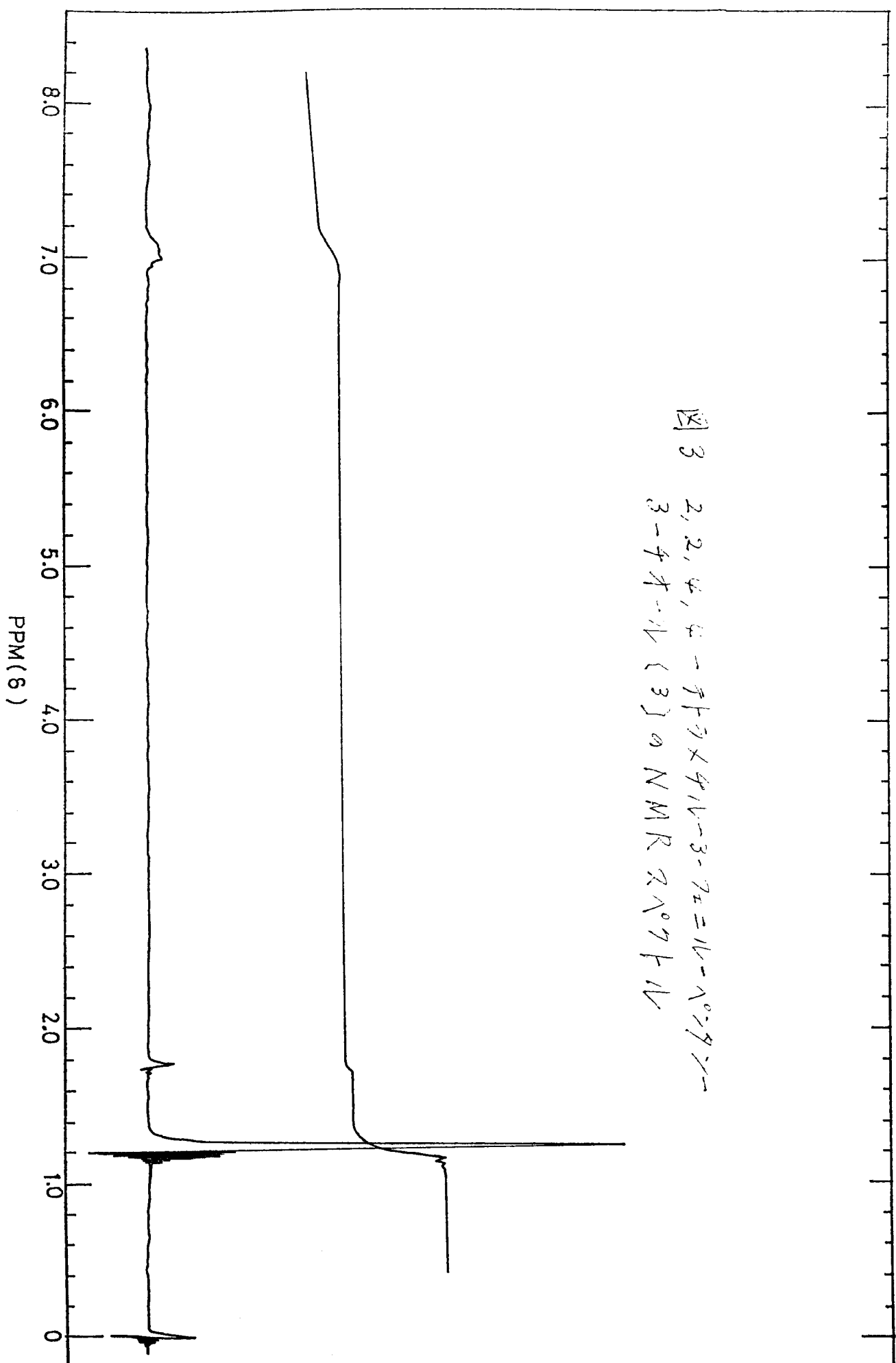


図2 ゼ-ターナルイオキシンのIRスペクトル



3 2, 2, 4, 4 - 7+7+4+4-3-7=14-10=4-
3-4+1+1 { 3 } 0 NMR 2.97+14



(5/)

図 4 2,2,4,4-ジフルオロ-3-エニル-1-ブテン-3-オール (3) の IR スペクトル

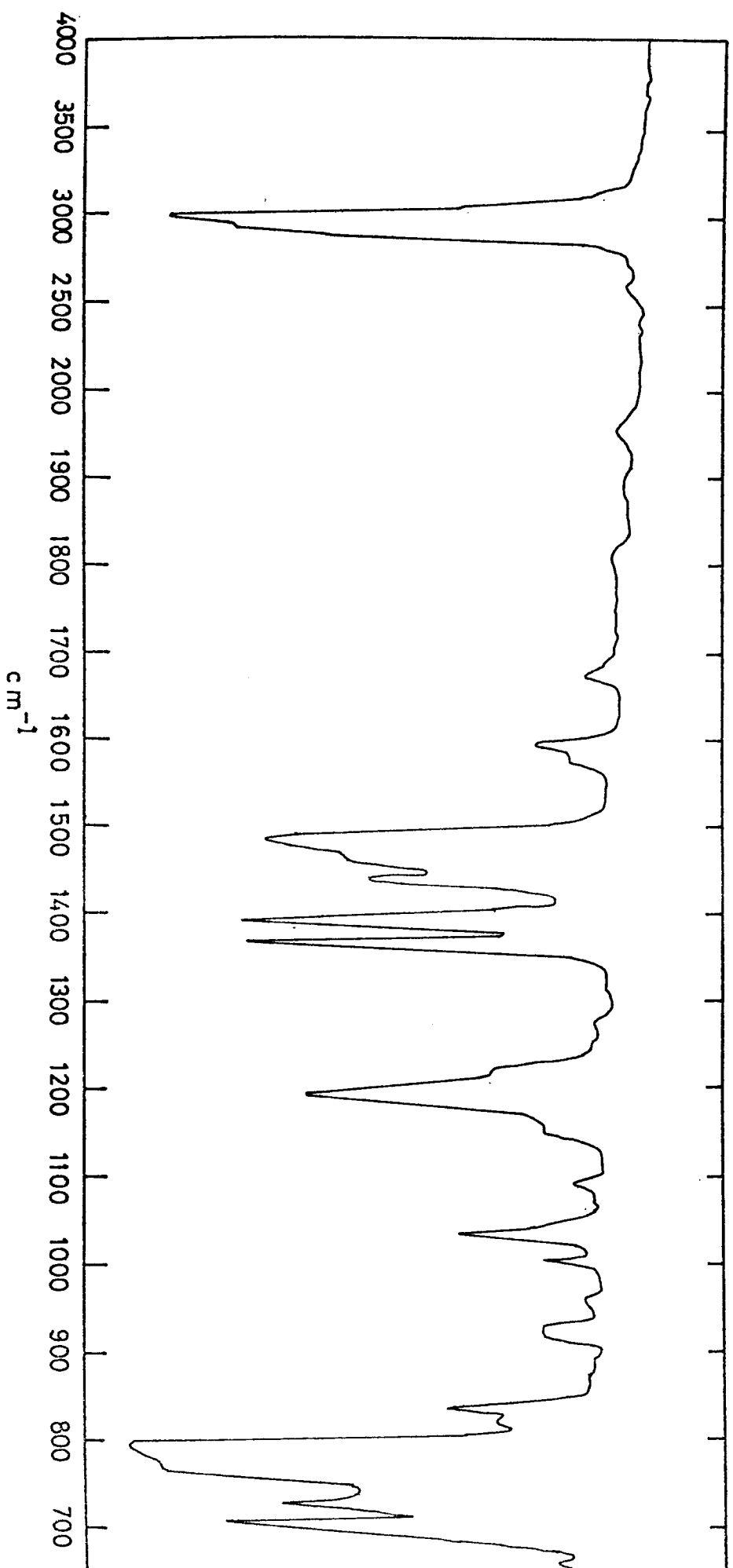


図 5 2, 2, 4, 4-テトラフル-3-ノニル
7E=IL 2IL 74ド [4] の NMR スペクトル

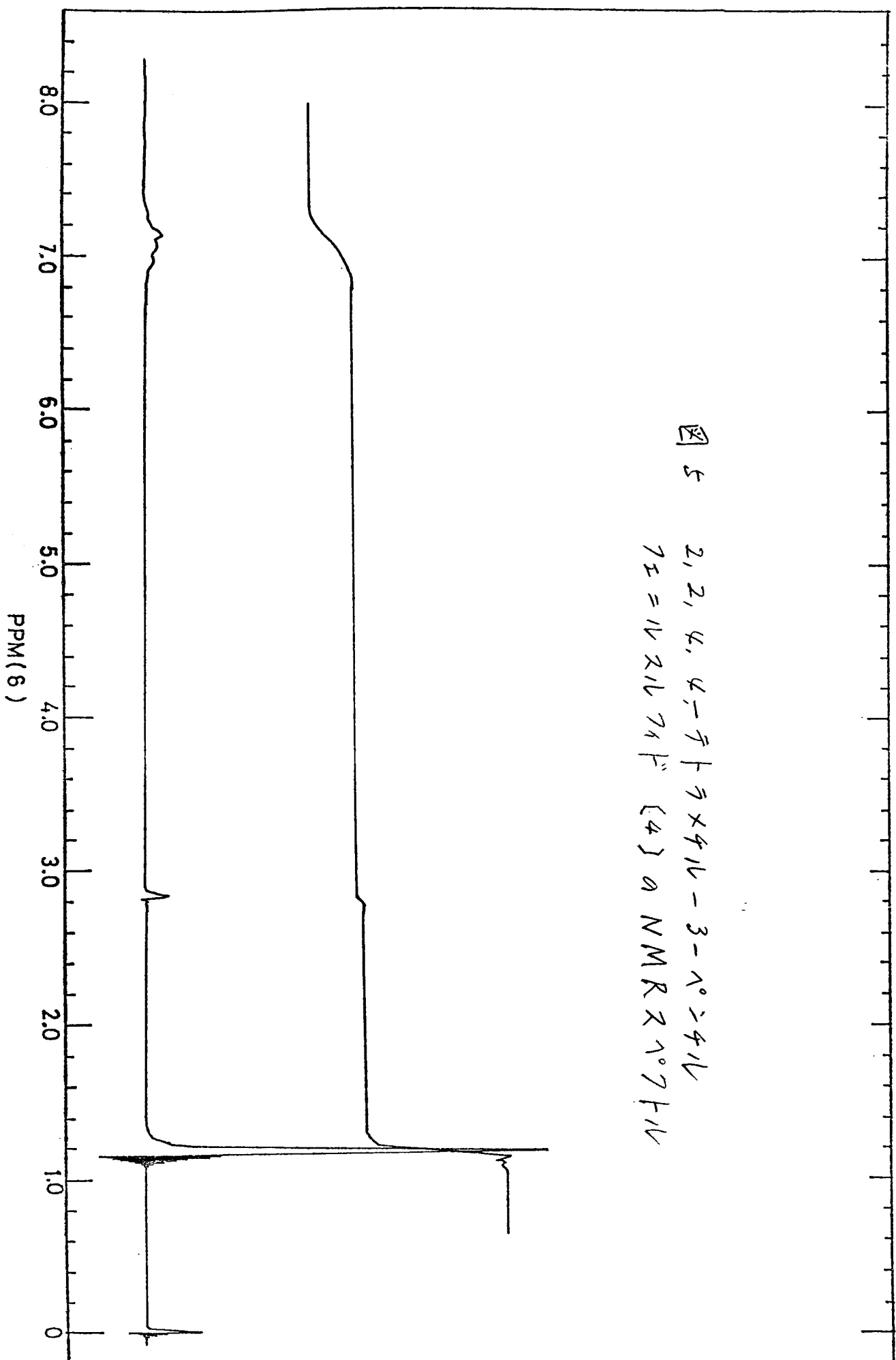
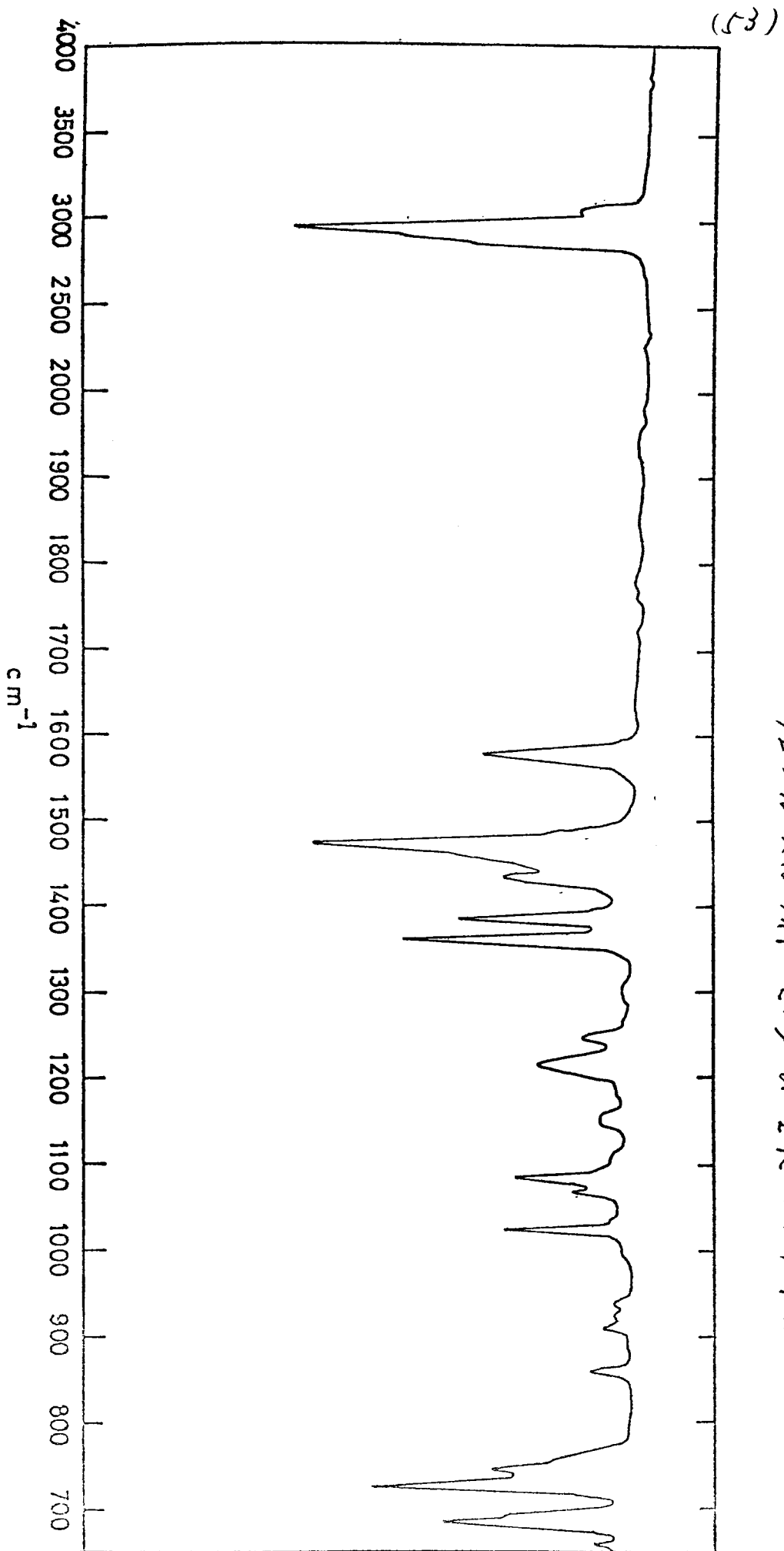


図 6 2, 2, 4, 4 - テトラフル-3-ノニル
フェニルアジド (4) の IR スペクトル



7 2,2,4,4- F_4 - C_2F_5 -3,4- C_2F_4
NMR spectrum

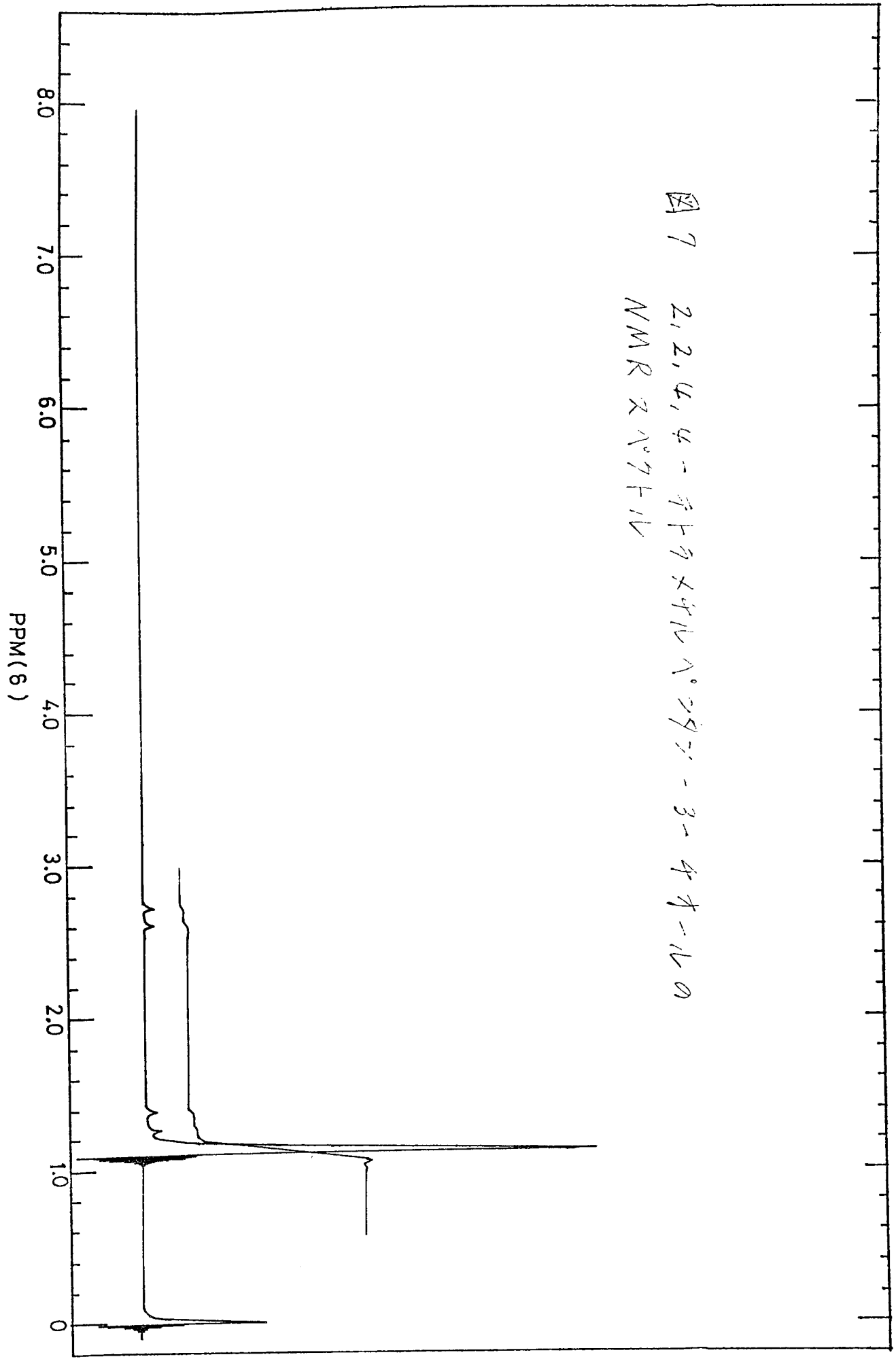


图 8 2,2,4,4-四氯乙炔-3-炔-1-醇的 IR 光谱

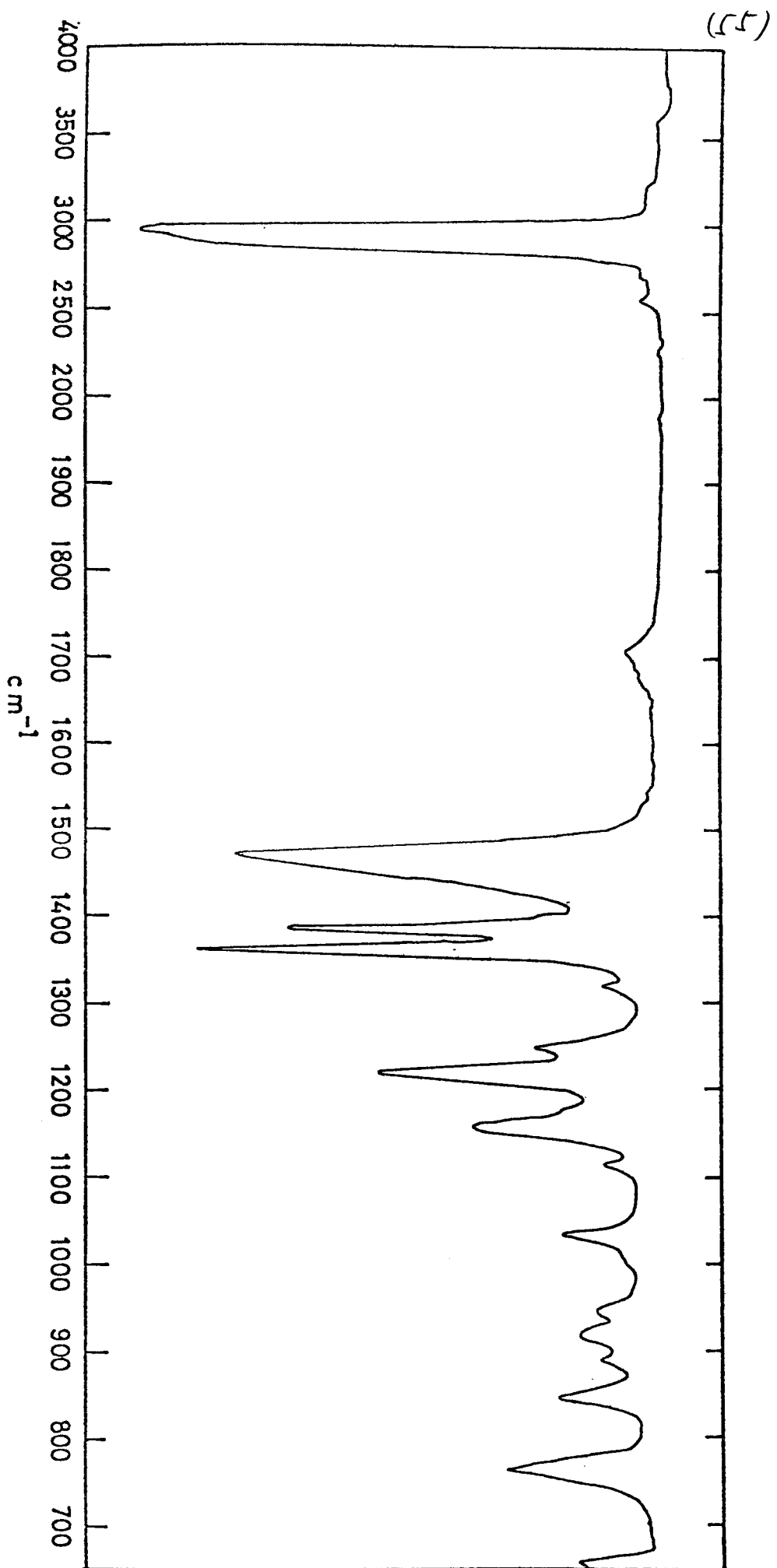
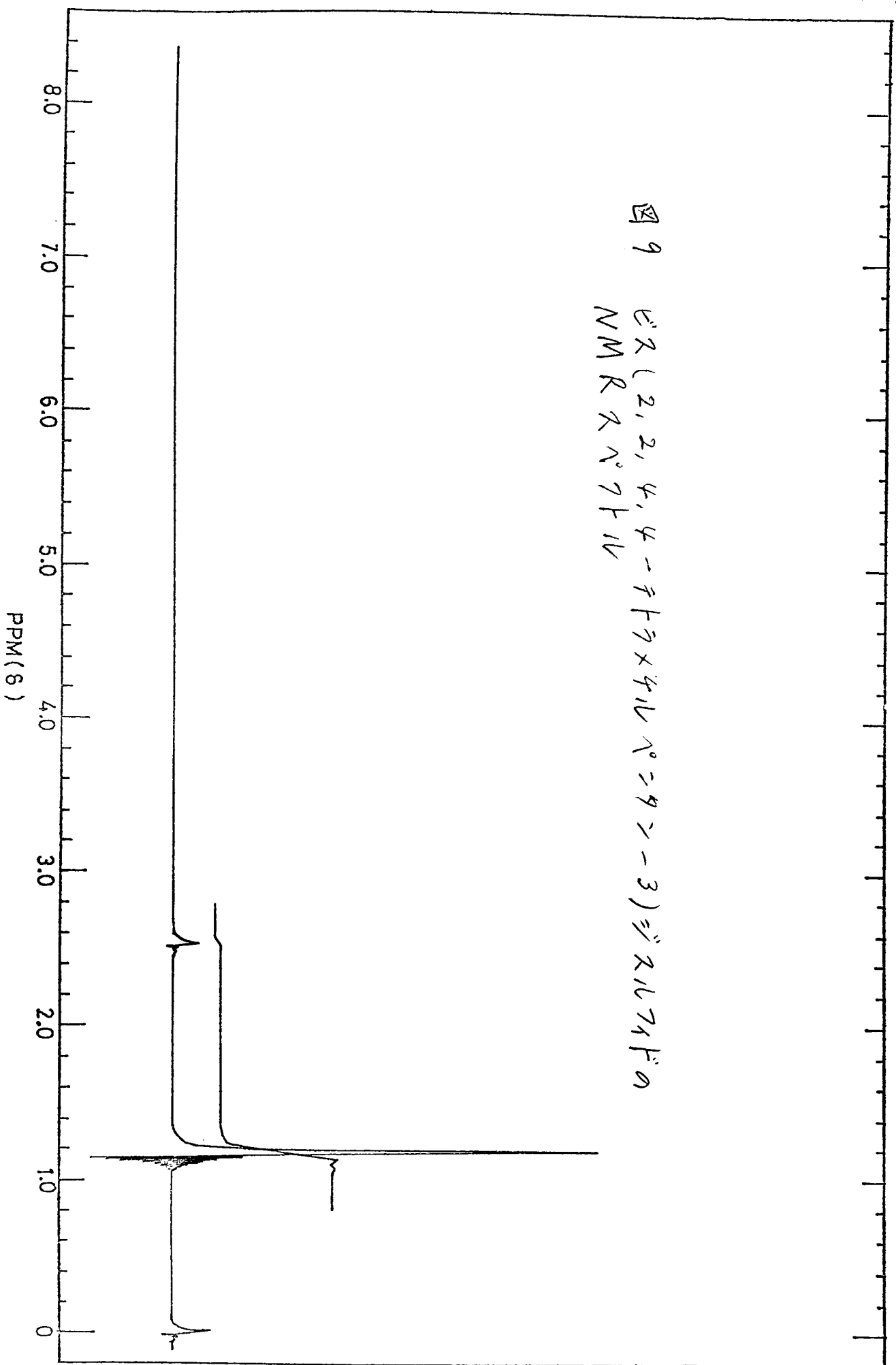
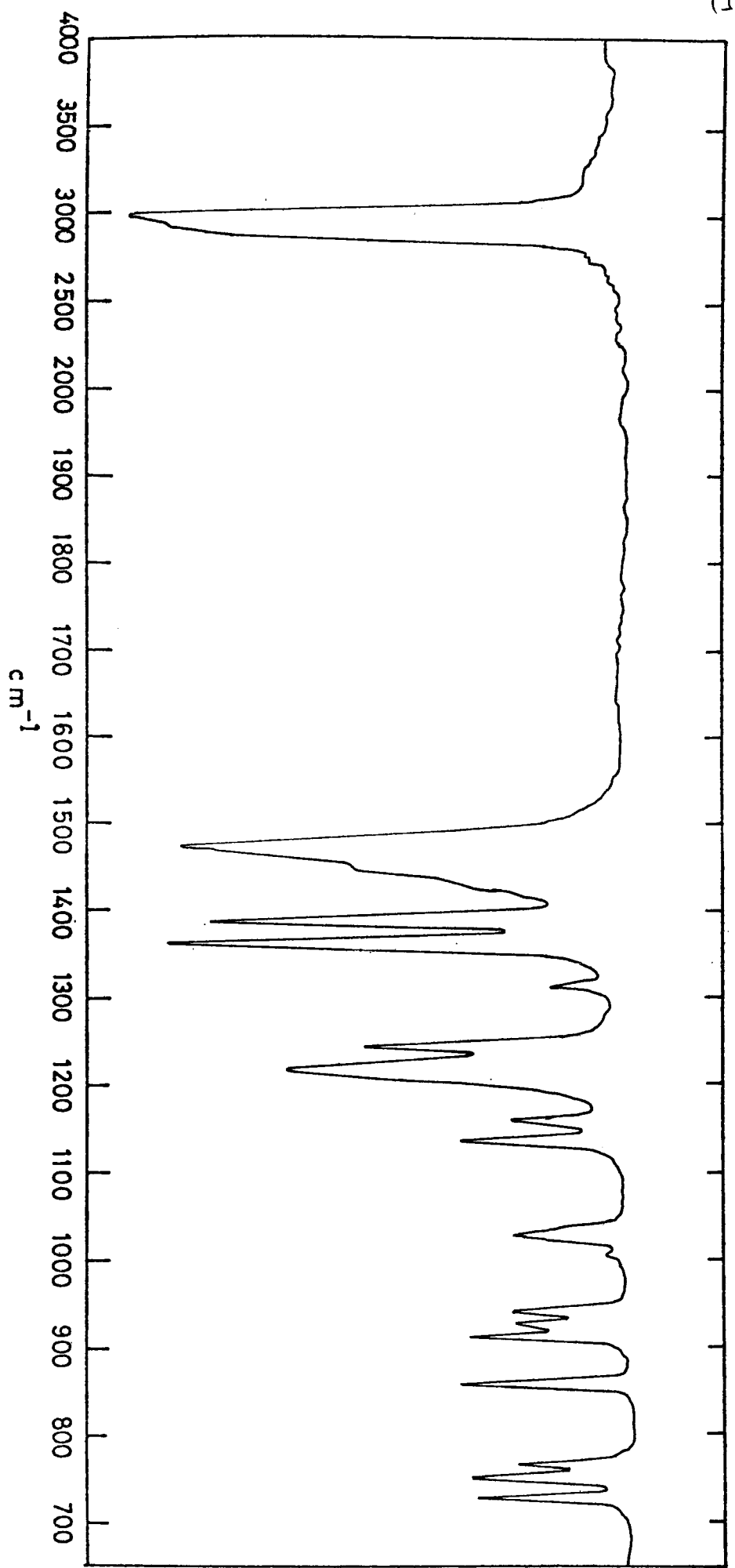


図 9
ビタ(2,2,4,4-テトラフルオロ)エタレンの
NMRスペクトル



(57)

図 10 ビズ(2,2,4,4-テトラキサルベニル-3)ジアルファDKスベチル



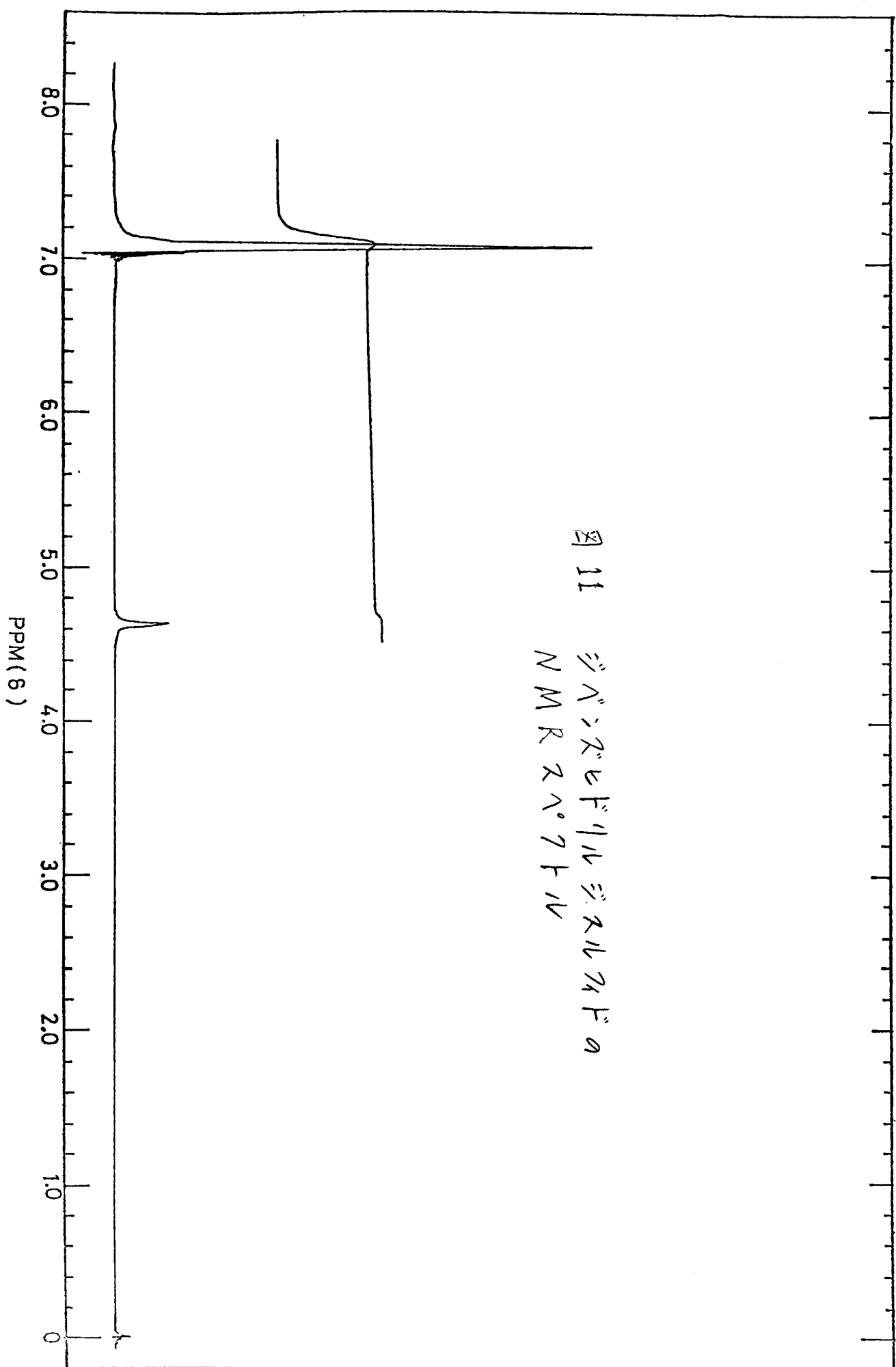


図 12 ジバンズヒドリルジスルファイドの IR スペクトル

(59)

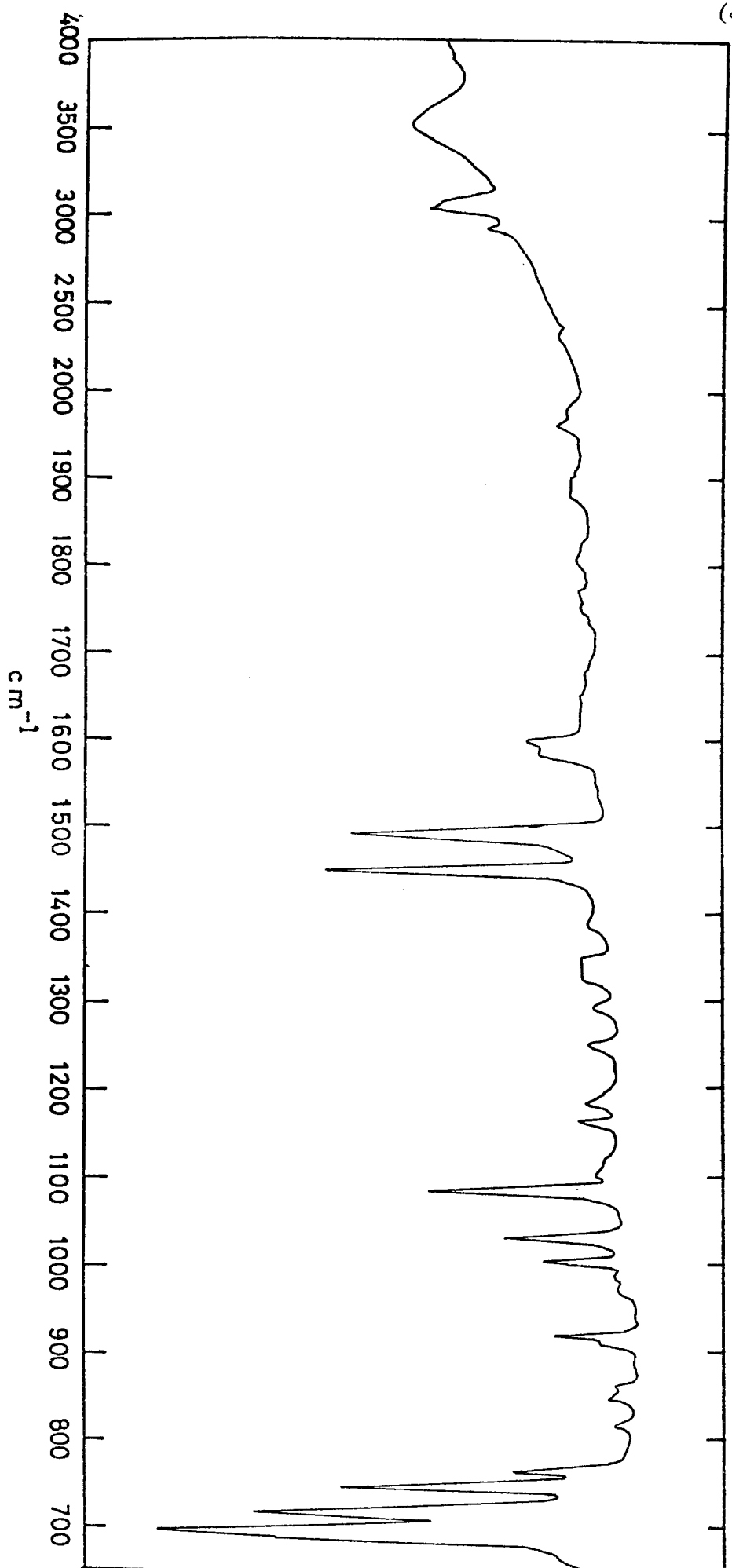
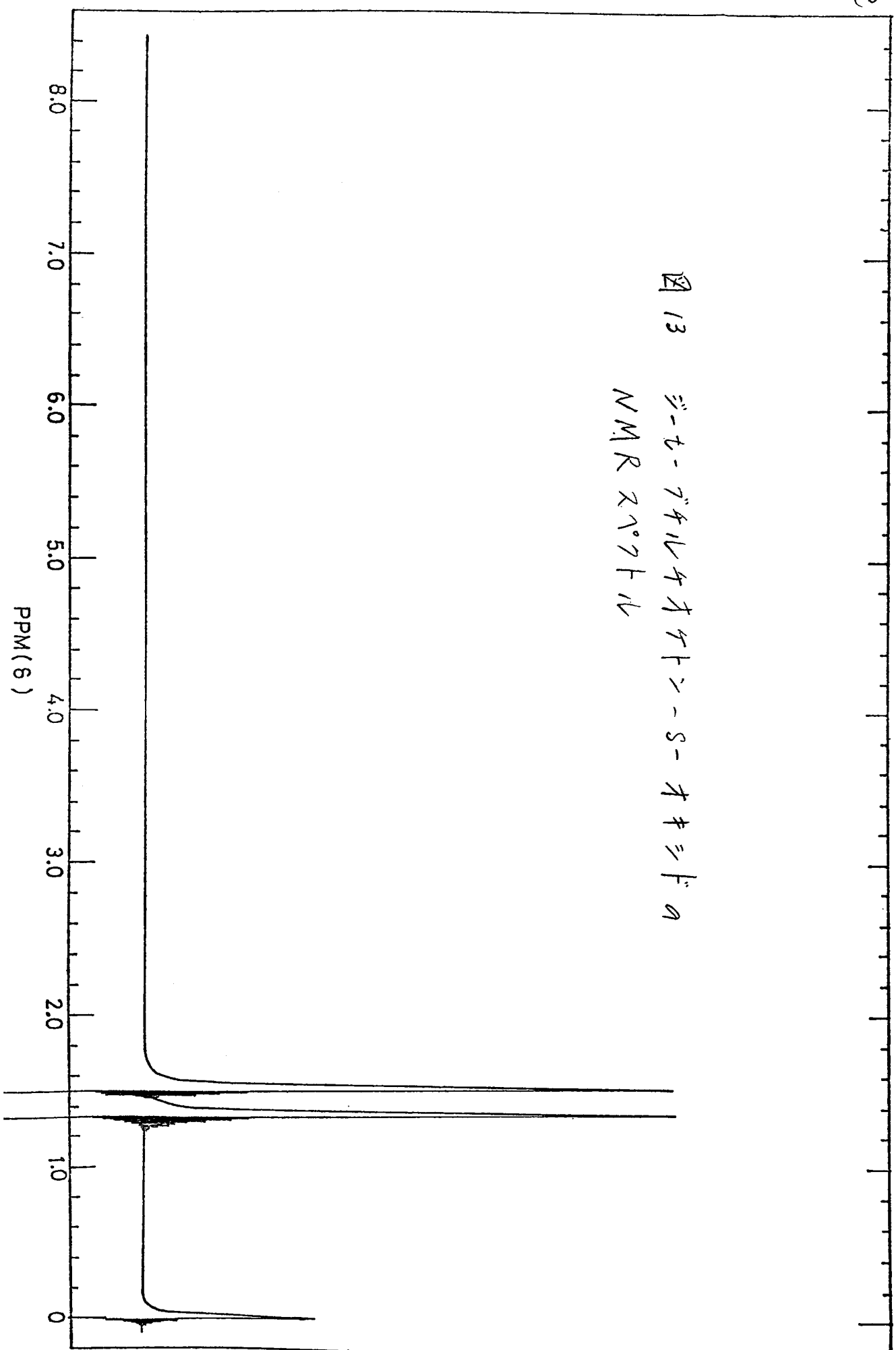


図 13 ジ-tert-ブチルサチン-S-オキシドの
NMR スペクトル



(61)

図 14 シ-ヒ-7アルキルチオエーテル-S-オキシドの IR スペクトル

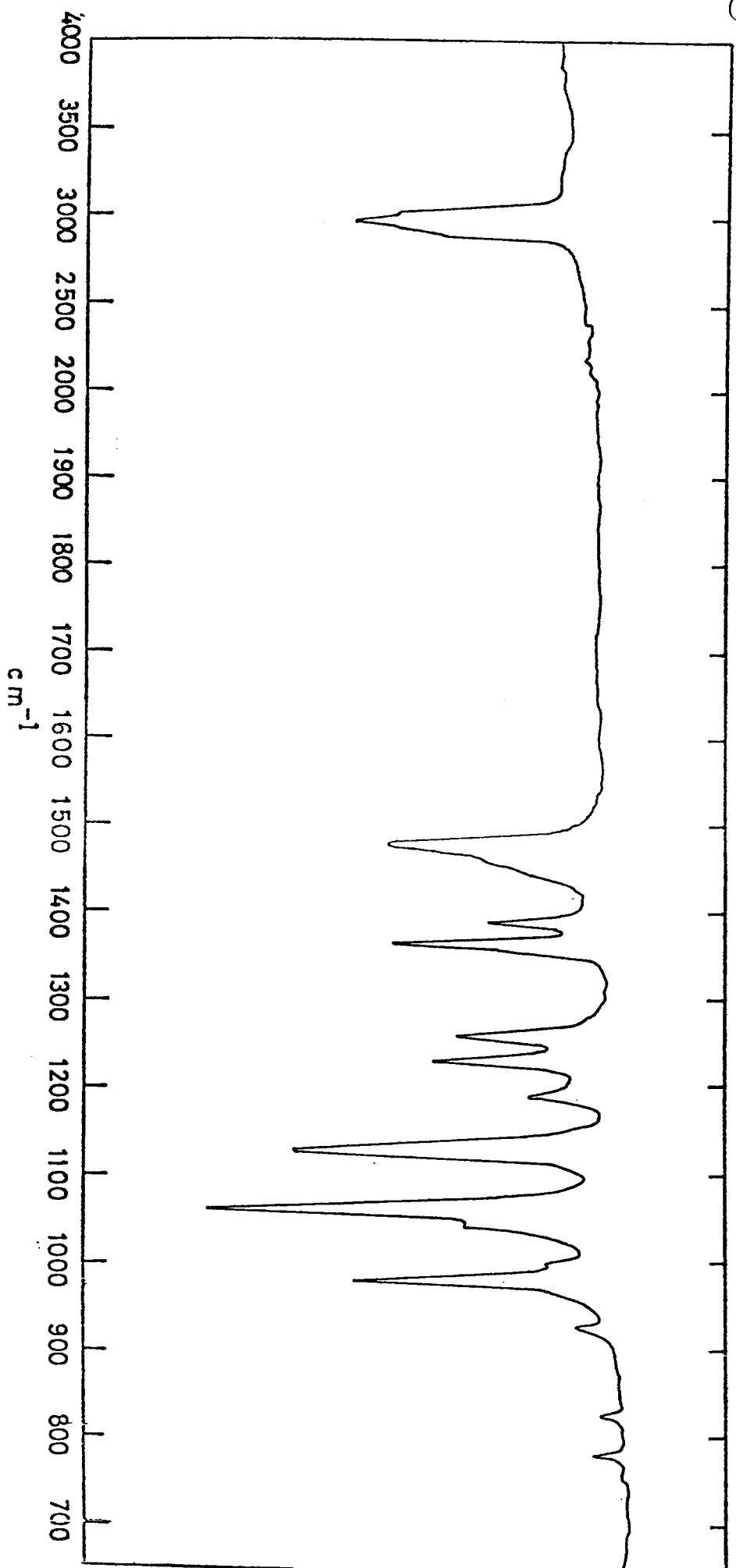
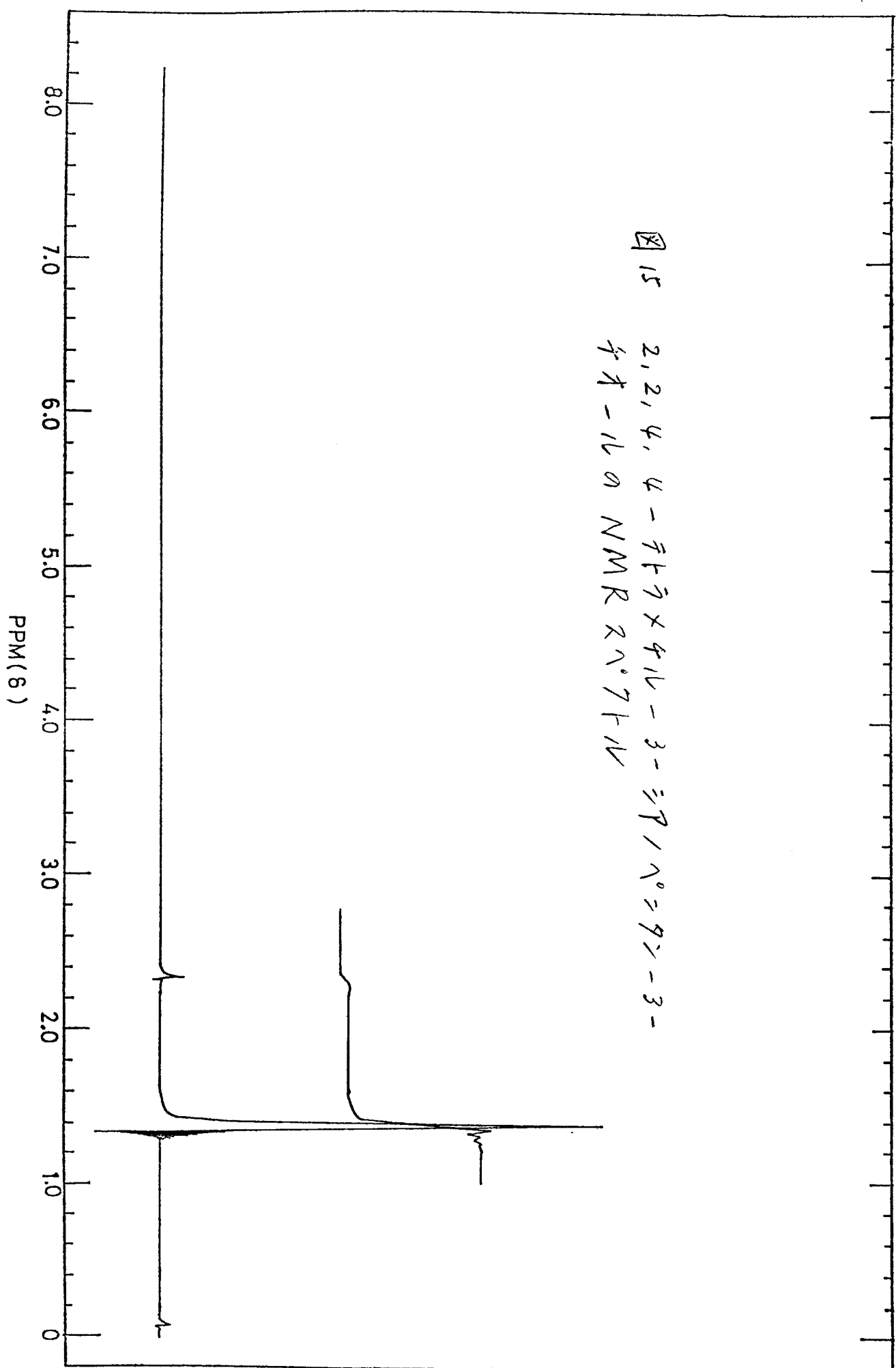
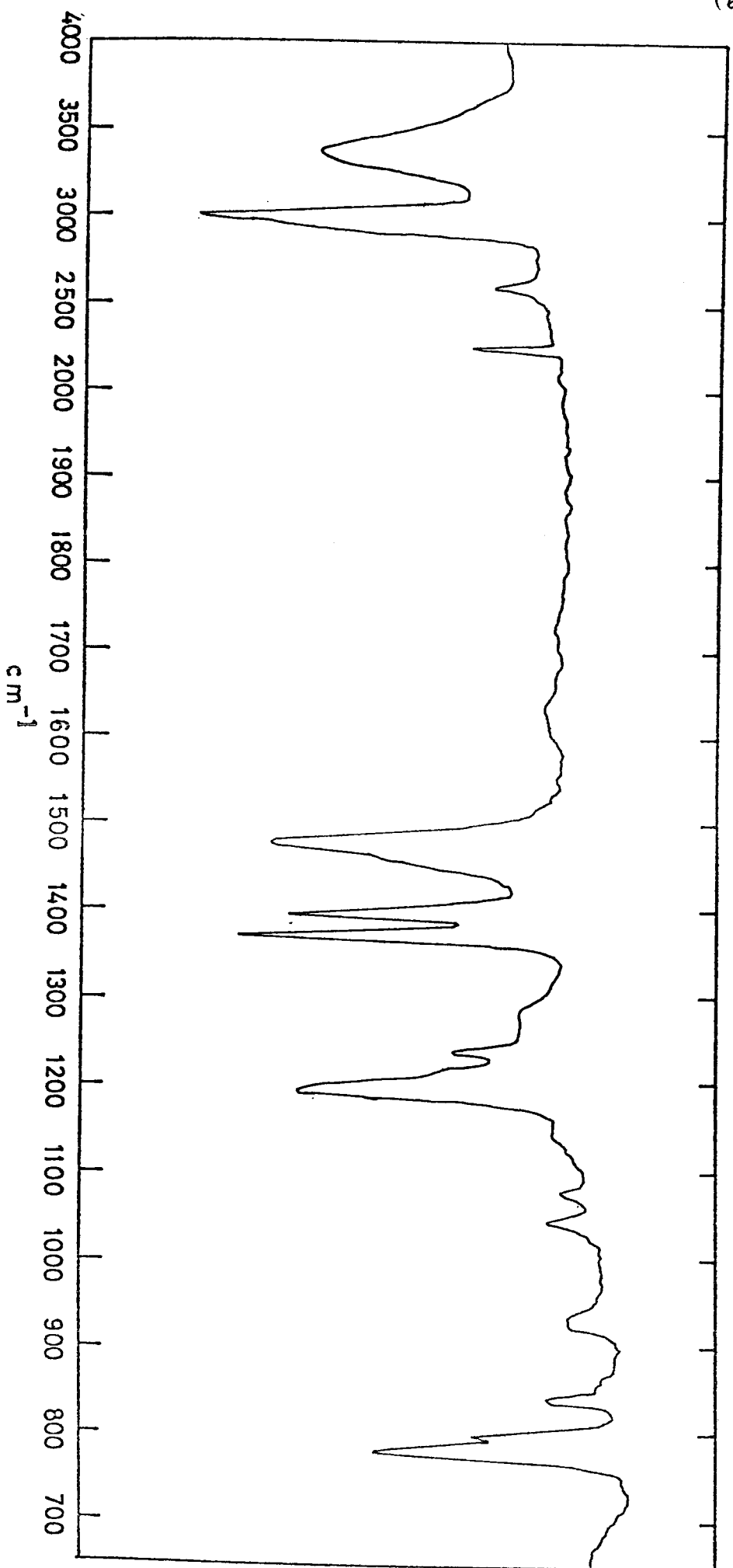


図15 2,2,4,4-テトラフル-3-ニプロン-3-
チオ-イルのNMRスペクトル



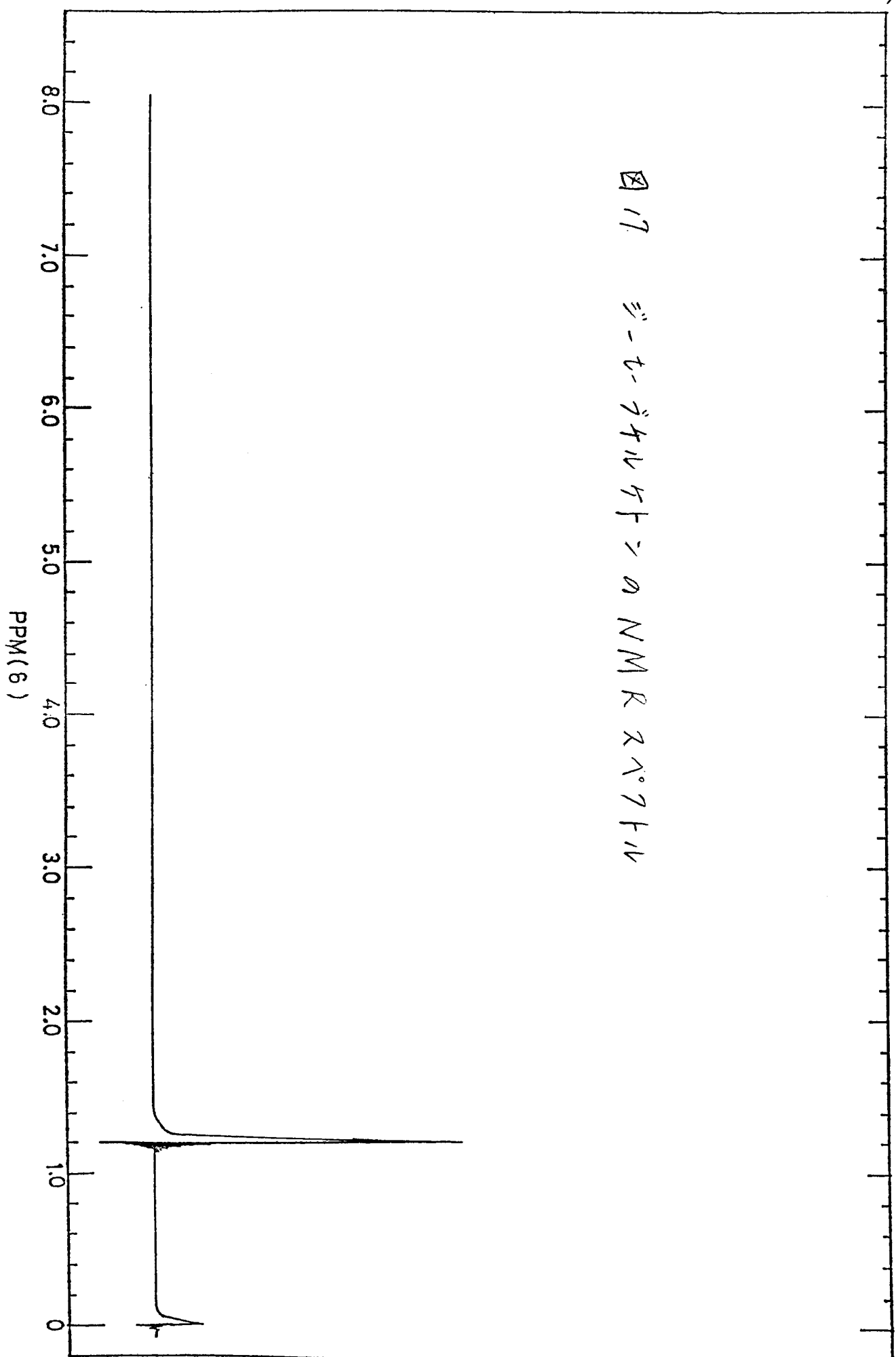
(63)

图 16 2,2,4,4-二氟-1,3-二氯-1,3-二氟-2,2,4,4-四氟乙烷 IR 光谱



(64)

図17 ゼータラクトンのNMRスペクトル



(65)

図 18 エーテル誘導体の IR スペクトル

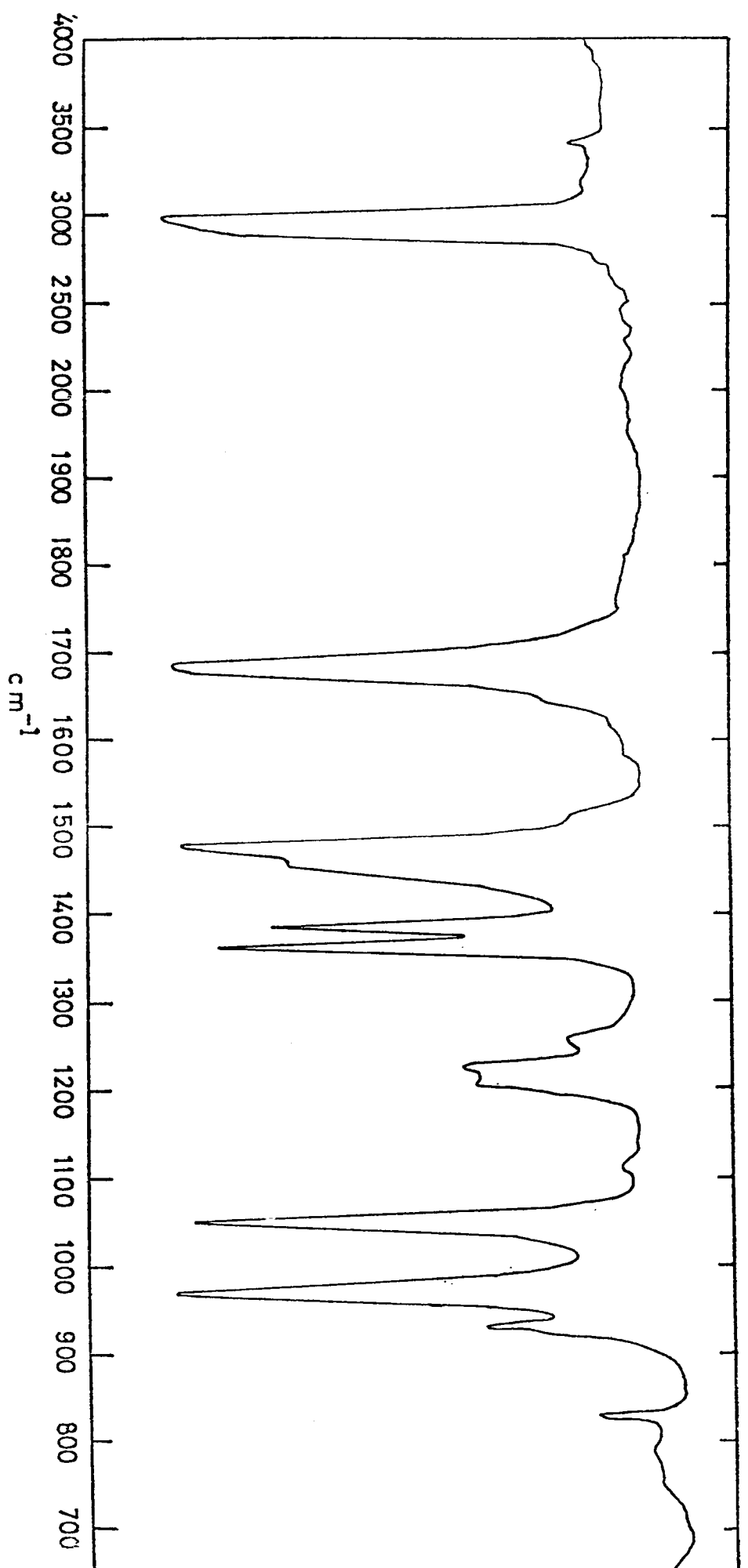
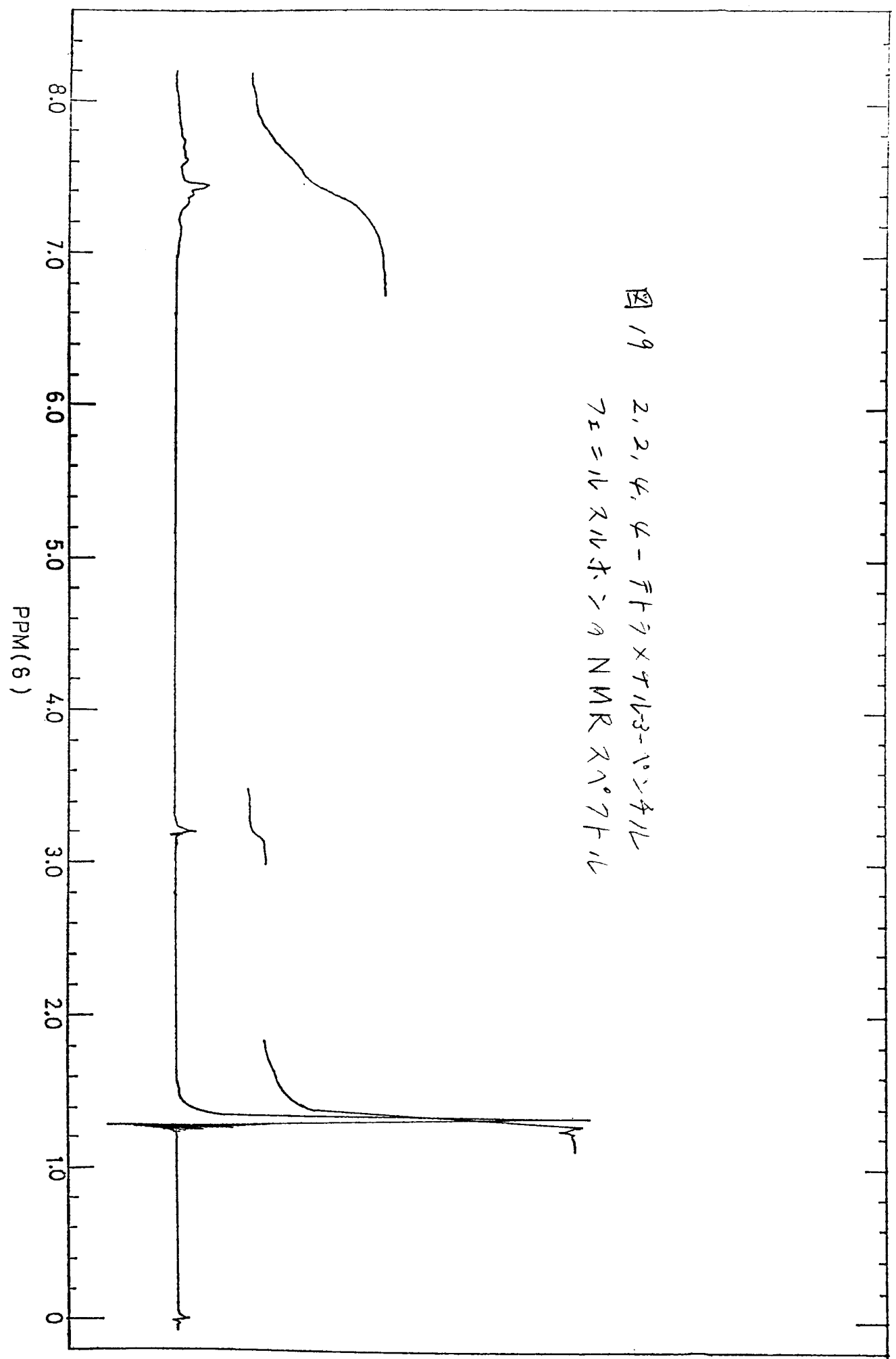


図 19

2, 2, 4, 4-テトラフルオロベンゼン
の NMR スペクトル



671

図 20

2, 2, 4, 4-ジフルオロベンゼン-3, 5-ジニトロベンゼン IK 試料

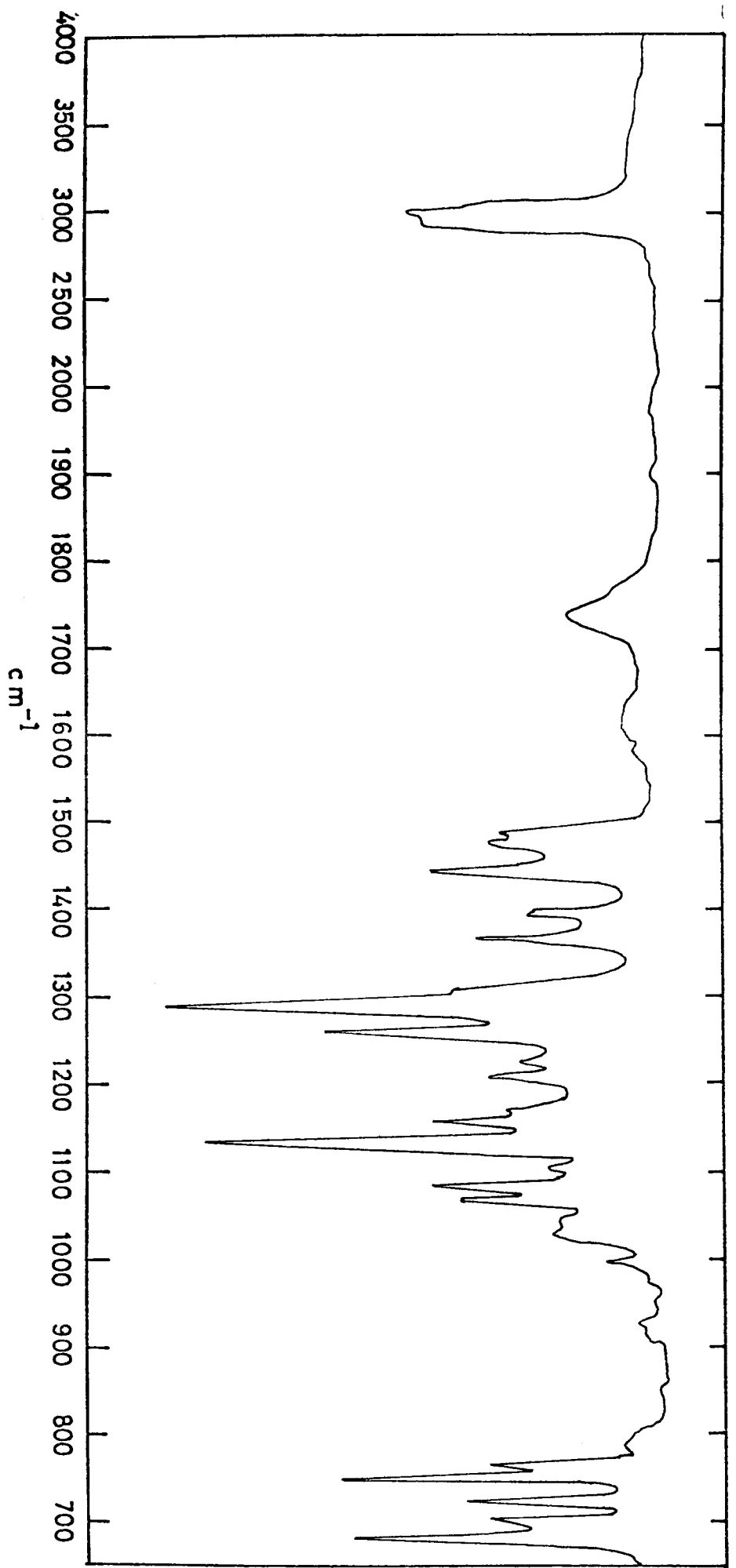


図21 ジーセーブチルキオケトンの電子スペクトル
(溶媒エタノール)

